I.

DIE REDUKTION DES PULEGENSÄURE-ESTERS.

II.

KOHLENWASSERSTOFFE AUS CINNAMYLCHLORID $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Cl$ („STYRYLCHLORID").

III.

BEITRÄGE ZUR CONSTITUTIONSBESTIMMUNG DES CURCUMONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JAMES BÜRGIN

AUS BASEL.

□□

BASEL

GASSER & CIE, BUCHDRUCKEREI

1910

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 7. Dezember 1910.

Prof. Dr. **Aug. Hagenbach,**
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

I.

Die Reduktion des Pulegensäure-Esters.

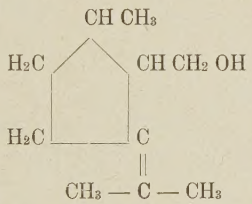
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0145

Theoretischer Teil.

Um den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Säuren zu studieren, muss vor allem ein stark drehender Alkohol gefunden werden, mit dem leicht zu operieren ist und der sich leicht in Derivate überführen lässt.

Busolt[1]) versuchte einen solchen Alkohol, der diesen Anforderungen entspräche, darzustellen. Es ist ihm gelungen, aus der Pulegensäure mittelst geeigneter Reduktion einen primären Alkohol zu isolieren, den sogenannten Pulegenalkohol



Es stellte sich aber heraus, dass er sich in optischer Hinsicht ganz inaktiv verhielt. Das erscheint sehr auffallend, da doch die Pulegensäure eine starke optische Drehung besitzt.

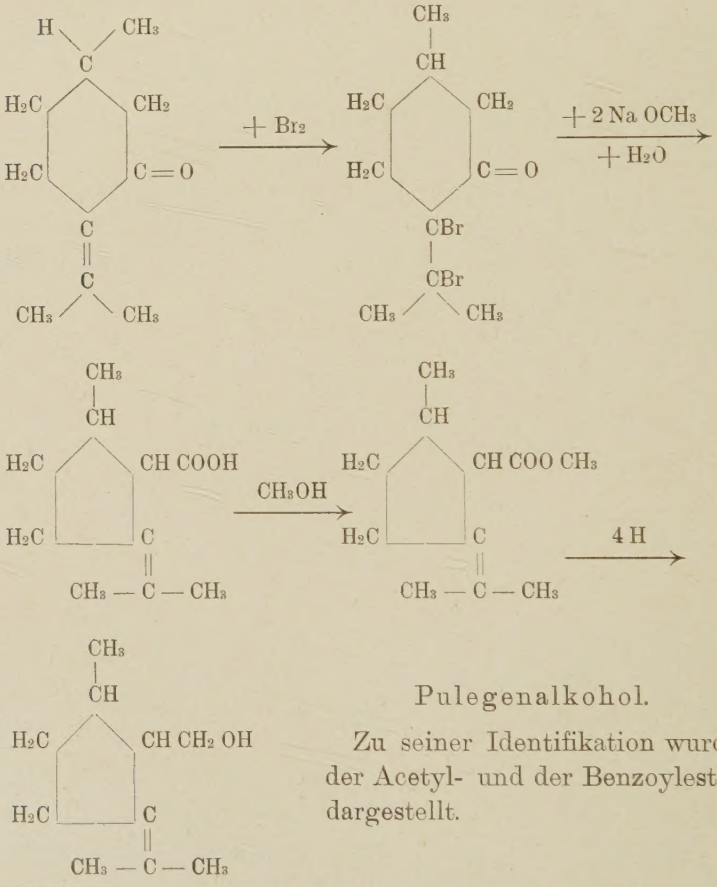
Ich nahm deshalb die Sache nochmals in die Hand und fand, dass der neue Alkohol doch optisch aktiv ist. Er eignet sich aber nicht als Ausgangsmaterial für optische Ester, da sein Drehungsvermögen zu schwach ist.

Im Folgenden seien die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers beschrieben.

[1]) Busolt, Dissertation, Basel 1909.

Ich ging aus vom Pulegon; daraus wurde im allgemeinen nach der Wallach'schen Vorschrift[1]) die Pulegensäure gewonnen. Aus dieser Säure stellte ich den Aethylester[2]) her, den ich dann durch die Reduktion nach Bouveault und Blanc[3]) in den Alkohol überführte.

Der ganze Prozess verläuft nach folgenden Gleichungen:



Pulegenalkohol.

Zu seiner Identifikation wurde der Acetyl- und der Benzoylester dargestellt.

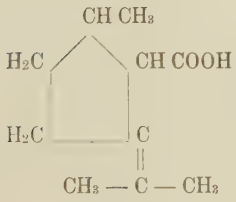
[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 289, 337 (1896); 300, 259 (1898); 327, 125 (1903).

[2]) Wallach und Meyer, Ann. 327, 121 (1903).

[3]) Chem. Zentralblatt 1903, II. 418.

Experimenteller Teil.

Pulegensäure.



Vorerst versuchte ich, diese Säure nach den neueren Angaben von Busolt[1]) darzustellen. Darnach war mir aber nicht möglich, eine reine halogenfreie Pulegensäure in angegebener guter Ausbeute zu erhalten. Ich griff darum wieder zum alten von Wallach ausgearbeiteten Verfahren zurück. Nach mehrfachen Versuchen ist es mir gelungen, mittelst geringfügiger Versuchsabänderungen, diese Methode zu verbessern.

Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 100 gr. frisch destilliertem Pulegen in 40 cm^3 Eisessig mit 100 gr. (33 cm^3) Brom versetzt. Das entstandene Dibromid wurde mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, davon musste es aber nachher möglichst gut befreit werden. Die Trennung vollzog sich am besten in einem langen, zylindrischen Scheidetrichter. Jetzt fügte man das Dibromid tropfenweise zu einer kochenden Lösung von 50 gr. Natrium in 500 gr. absolutem Methylalkohol. Jeder Tropfen muss in heftige

[1]) Busolt, Diss., Basel 1909.

Reaktion treten. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Einleiten von Wasserdampf der Methylalkohol entfernt und durch Ausäthern das unveränderte Pulegon zurückgewonnen. Die Pulegensäure wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Aether extrahiert. Zur Reinigung wurde sie im Vacuum destilliert.

Die Ausbeute an reiner bromfreier Pulegensäure betrug auf diese Weise 55 % der Theorie, während Wallach nur 40 % der Theorie erhielt. Die Bromierung des Pulegons in ameisensaurer Lösung gab annähernd die gleichen Resultate.

Die Pulegensäure ist ein ziemlich dickflüssiges, gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 144° bis 146° unter 9 mm Druck.

Darstellung des Pulegensäuremethylesters.[1])

In eine Lösung von 50 gr. Pulegensäure in 250 cm^3 Methylalkohol werden allmählich 20 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Man lässt die sich dunkel färbende Flüssigkeit einen Tag stehen, kocht dann noch 2—3 Stunden am Rückflusskühler, destilliert nach dem Verdünnen mit 100 cm^3 Wasser den grössten Teil des Methylalkohols ab und scheidet dann den Ester durch weiteren Wasserzusatz vollkommen aus. Noch anhaftende Säure wird durch Waschen mit verdünntem Alkali oder kohlensaurem Alkali entfernt, und der Ester in Aetherlösung über Glaubersalz getrocknet.

Ich erhielt nach mehrfachem Durchfraktionieren 34 gr. reinen Ester, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 98° bis 101° siedete. Die Ausbeute lässt noch sehr zu wünschen übrig.

[1]) Wallach und Meyer, Ann. d. Chem. 327, 126 (1903).

Darstellung des primären Alkohols aus Pulegensäureester.

Eine Lösung von 15,4 gr. Pulegensäuremethylester in 55 gr. absolutem Aethylalkohol wurde so rasch als möglich zu 15 gr. Natrium-Stücken, die sich in einem Kolben mit grossem Rückflusskühler befanden, fliessen gelassen. Nach beendigter Reaktion kochte man noch gelinde einige Stunden im Oelbad, bis alles Natrium verbraucht war. Zur Zerstörung des Alkoholats wurde mit Wasser versetzt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt samt dem Aethyl- und Methylalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Der unveränderte Pulegensäureester wird bei dieser Gelegenheit verseift. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und nach dem Trocknen über Pottasche und Absieden des Aethers im Vacuum destilliert.

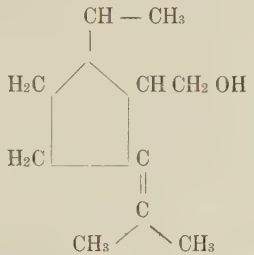
Nach dreimaliger Destillation erhielt ich ein konstant siedendes Produkt in einer Ausbeute von 65 % der Theorie.

Davon machte ich 2 Analysen:

I. 0,2478 gr. Substanz gaben 0,7064 gr. CO_2; 0,2588 gr. H_2O
II. 0,1980 gr. „ „ 0,5650 gr CO_2; 0,2110 gr. H_2O

$C_{10}H_{18}O$	Berechnet:	Gefunden:	
	77,85 % C	I. 77,74 % C	II. 77,84 % C
	11,77 % H	11,67 % H	11,90 % H

Die Analysen stimmen auf die Formel des gesuchten Alkohols.



Man kann ihn als Pulegen- oder primären Pulegylalkohol bezeichnen. Es ist ein ziemlich dickflüssiges, farb- und geruchloses Oel, in Wasser unlöslich, aber in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sein Siedepunkt liegt unter 10,5 mm Druck bei 105— 105½ °.

Die physikalische Untersuchung ergab folgendes Resultat:

$d^{20} = 0{,}9296$

Refraktion:

$i = 41^0\ 27'$ daraus

$n\ D_{20} = 1{,}48074$

Mol. Ref. Gef. 47,16 Ber. (1 F) 47,15

Polarisation:

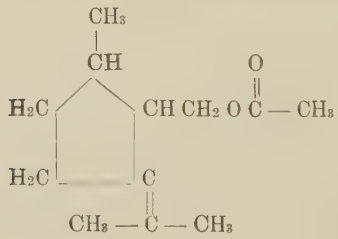
$D_{20} = -1{,}59^0 \qquad [\alpha]^D_{20} = -1{,}70^0.$

Der Pulegenalkohol ist links drehend.

Die bei der Dampfdestillation im Destillierkolben als Natriumsalz zurückbleibende Säure wurde als ein unter 10 mm Druck bei 144—148 ° siedendes Oel erhalten. Da dies möglicherweise eine hydrierte Säure sein konnte, so wurden zum Vergleiche aus reiner Pulegensäure und aus der bei der Reduktion zurückgewonnenen Säure die p. Toluidin-Derivate dargestellt. Die Chloride (mit Phosphortrichlorid erhalten) wurden in Pyridinlösung mit p. Toluidin über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt, wobei ein bräunlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde abgesogen und nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser aus heissem Alkohol, unter Zusatz einiger Wassertropfen, umkrystallisiert. Ich erhielt weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 144 °. Beide Säuren lieferten denselben Körper.

Die Pulegensäure war also nicht hydriert worden.

Acetylester des Pulegenalkohols.



10 gr. des Alkohols aus Pulegensäure wurden mit 10 gr. Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht (nicht weniger lang, sonst wird nicht aller Alkohol verestert). Dann wurde sogleich unter vermindertem Drucke fraktioniert; der gebildete Ester liess sich dadurch leicht von überschüssigem Anhydrid trennen.

Der reine Acetylester siedet unter 9,5 mm Druck bei 110,5—111,5 °. Er ist ein dünnflüssiges, farbloses Oel von sehr angenehmem, fruchtartigem Geruch.

2 Analysen

I. 0,1640 gr. Substanz gaben 0,4417 gr. CO_2; 0,1551 gr. H_2O
II. 0,1371 gr. „ „ 0,3684 gr. CO_2; 0,1273 gr. H_2O

Berechnet	Gefunden	
C_{12} H_{20} O_2	I.	II.
73,46 % C	73,62 % C	73,27 % C
10,21 % H	10,56 % H	10,31 % H.

Benzoylester des Pulegenalkohols.

7 gr. Pulegylalkohol wurden in reinem, trockenem Pyridin gelöst, dazu liess man unter Eiskühlung 7 gr. Benzoylchlorid tropfen; dabei schied sich das salzsaure Salz des Pyridins aus. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt; der Niederschlag ging in Lösung, während ein Oel zurückblieb. Dies wurde in Aether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Abdestillieren des Aethers wurde das zurückbleibende Oel der frakt. Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach dreimaliger Destillation war der Ester analysenrein. Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1306 gr. Substanz gaben 0,3784 gr. CO_2; 0,0987 gr. H_2O.

C_{17} H_{22} O_2	Berechnet	Gefunden
	C. 79,07 %	79,02 %
	H. 8,53 %	8,46 %

Der Benzoylester des Pulegenalkohols ist ein farbloses, zähflüssiges, geruchloses Oel; er siedet unter 9,5 mm Druck bei 186,5 °—187,5 °.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Verbesserung der Ausbeute an Pulegensäure auf 55 %.

2. Zur Identification der Pulegensäure wurde ein Toluidinderivat dargestellt.

3. Durch Reduktion des Pulegensäureesters wurde ein primärer Alkohol, der sog. Pulegenalkohol erhalten.

4. Dieser erwies sich als optisch aktiv, doch ist sein Drehungsvermögen zu schwach, um als Ausgangsmaterial für optische Untersuchungen zu dienen.

5. Darstellung des Acetylesters des Pulegenalkohols.

6. Darstellung des Benzoylesters des Pulegenalkohols

II.

Kohlenwasserstoff aus Cinnamylchlorid

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Cl$ („Styrylchlorid“).

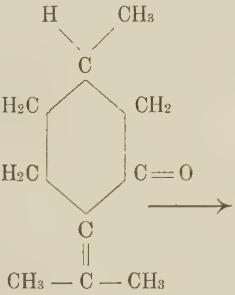
Theoretischer Teil.

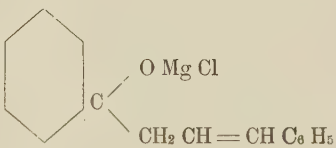
Die vorliegende Arbeit hatte ursprünglich den Zweck, die Gruppe $C_6H_5CH=CHCH_2$ in optisch-aktive Körper einzuführen und den Einfluss dieser Gruppe, hauptsächlich wegen ihrer Doppelbindung, auf das Drehungsvermögen zu untersuchen.

Die Anlagerung von $C_6H_5CH=CHCH_2$ erhoffte man am einfachsten zu erreichen durch Einwirkung aktiver, cyclischer Ketone auf das Grignard'sche Salz, entstanden aus Cinnamylchlorid bezw. -bromid. Die Reaktion wäre z. B. mit Pulegon nach folgenden Gleichungen verlaufen:

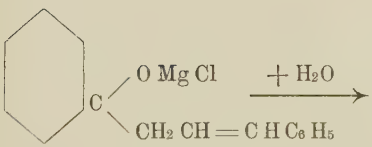
I. $C_6H_5CH=CHCH_2Cl + Mg = C_6H_5CH=CHCH_2MgCl$

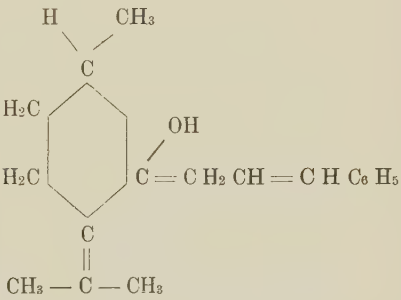
II. $C_6H_5CH=CHCH_2MgCl +$





III.





Aus Zimmtalkohol $C_6 H_5 CH = CH CH_2 OH$ durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas und auch mittelst Phosphortri- und pentachlorid wurde das Cinnamylchlorid, welches auch Styrylchlorid benannt werden kann, dargestellt. Die ätherische Lösung dieses Chlorids wurde mit Magnesium der bekannten Grignard'schen Reaktion[1]) unterworfen. Es schien, nach ganz normaler Weise, das Grignard'sche Salz $C_6 H_5 CH = CH CH_2 Mg Cl$ zu entstehen. Es war aber nicht möglich, letzteres mit Aldehyden oder Ketonen in Reaktion zu bringen. Vergebens wurde versucht, Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon an die Magnesiumverbindung anzulagern, selbst nach längerem Kochen war keine Einwirkung zu beobachten. Beim Zufügen von Wasser erhielt man ein hochsiedendes Oel, das zum Teil fest wurde; nebenher konnten die angewandten Mengen Keton und Aldehyd wieder zurückgewonnen werden.

Meine Aufgabe war nun, die Ursache dieser abnormal verlaufenden Grignard'schen Reaktion mit Cinnamylchlorid bezw. -bromid zu ergründen.

Zu diesem Zwecke wurden grosse Mengen Styrylchlorid mit Magnesium in Reaktion gebracht, dann aber ohne weitere Einwirkung eines Aldehyds oder Ketons die entstandene Magnesiumhalogenverbindung direkt zersetzt. Das Zersetzungsprodukt erwies sich als ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, eines festen und eines flüssigen. Es war mir möglich, durch geeignete Filtration und mehrfaches Durchfraktionieren eine vollständige Trennung beider zu erzielen und jeden einzelnen analysenrein zu erhalten.

Der feste Kohlenwasserstoff ist ein prächtig krystallisierter Körper, er hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{18} H_{18}$. Aus der Tatsache, dass er leicht ein Tetrabromid liefert, geht mit Sicherheit seine Konstitution hervor

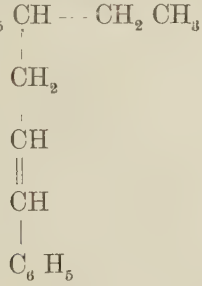
$$C_6 H_5 CH = C H CH_2 CH_2 CH = CH C_6 H_5$$

1.6-Diphenyl-hexadien-1.5.

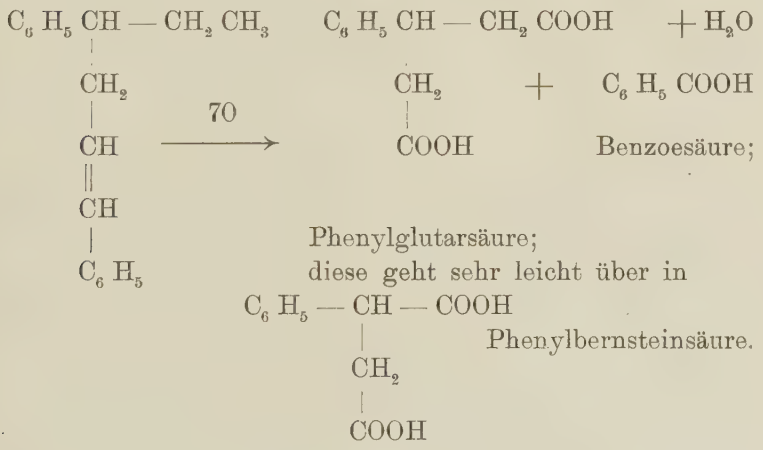
[1]) Chem. Zentralblatt, 1900, II. 33. 1901, II. 622.

Der flüssige Kohlenwasserstoff, ein farbloses Oel, besitzt die empirische Formel $C_{18}H_{20}$. Die Darstellung eines Hydrobromids $C_{18}H_{21}Br$. beweist, dass hier nur eine Doppelbindung vorhanden ist.

Ueber die Konstitution des Körpers gab die Oxydation mit Kaliumpermanganat klare Auskunft. Die Hauptaufspaltungsprodukte sind Benzoesäure und Phenylbernsteinsäure. Daraus geht hervor, dass der Kohlenwasserstoff mit aller Sicherheit folgende Konstitution haben muss:



Die Oxydation erklärt sich in folgender Weise:



Aus dem Erwähnten ist die abnormale Wirkung von Cinnamylchlorid bezw. -bromid bei der Einwirkung auf Magnesium erwiesen. Die Reaktion verläuft unter Bildung

von etwa 25 % 1.6-Diphenyl-hexadien-1.5 und 75 % 1.4-Diphenyl-1-äthylbuten-3; nebenher konnte noch eine geringe Menge Phenylpropen (Allylbenzol) $C_6H_5CH = CHCH_3$ isoliert werden, was dem normalen Verlauf der Grignard'schen Reaktion entsprechen würde, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH = CHCH_2MgCl + H_2O = \\ C_6H_5CH = CHCH_3 + MgO + HCl$$

Die Entstehung des festen Kohlenwasserstoffs vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH = CHCH_2Cl + Mg \\ = C_6H_5CH = CHCH_2CH_2CH = CHC_6H_5 + MgCl_2$$

Die Bildung des flüssigen Kohlenwasserstoffes ist folgendermassen zu erklären

$$2\,C_6H_5CH = CHCH_2Cl + Mg_2 = 2\,C_6H_5CH = CHCH_2MgCl$$

$$C_6H_5CH = CHCH_2ClMg + C_6H_5CH = CHCH_2MgCl \\ = C_6H_5CH\,CH(MgCl)CH_2MgCl \\ | \\ CH_2CH = CHC_6H_5$$

daraus

$$\xrightarrow{2\,H_2O} \quad C_6H_5CH\,CH_2CH_3 \\ | \\ CH_2CH = CHC_6H_5.$$

Es lagert sich also ein Molekül der Magnesiumverbindung an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls an.

Bis jetzt ist ein solches Verhalten der Grignard'schen Reaktion noch nicht beobachtet worden. Grignard[1]) und besonders auch Houben[2]) haben wohl darauf hingewiesen, dass bei der Bereitung der Alkylmagnesiumhaloide als Nebenprodukt Kohlenwasserstoffe, analog dem festeren Kohlenwasserstoff, auftreten können, in um so grösserer Menge, je grösser der mit dem Halogen verbundene Komplex ist. So gibt z. B. Jsohexyljodid bis zu 50 % Dihexyl. Hier bei

[1]) Grignard, Ann. chim. phys. (7). 24. 453 (1901).

[2]) Houben, Berichte der Deutsch. chem. Ges. 32. 57. 1899.

Cinnamylchlorid entsteht aber hauptsächlich der flüssige Kohlenwasserstoff 1.4-Diphenyl-1-äthylbuten-3.

Es wäre nun nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie die dem Styrylchlorid entsprechende aliphathische Verbindung, das Crotylhalogenid $C H_3 CH = CH CH_2 J$ sich gegen Magnesium verhält. Nach einer Arbeit von Jaworski[1]) reagiert Allyljodid normal, indem das daraus entstandene Grignard'sche Salz sich leicht an Ketone und Aldehyde anlagert. Sollte das Crotyljodid sich wie Allyljodid ebenfalls normal verhalten, so wäre wohl die Entstehung des Kohlenwasserstoffs mit verzweigter Kette aus Cinnamylchlorid in dem Einfluss des negativen Phenylrestes auf die benachbarte Doppelbindung zu suchen. Darauthin ist wieder zu bemerken, dass nach kürzlich vorgenommenen Untersuchungen von Rupe und Proske[2]) das Bromstyrol $C_6 H_5 CH = CH Br$ bei der Einwirkung auf Magnesium in Aether eine normale Magnesiumverbindung liefert, und dass sich nebenher nur ein kleiner Teil dieser letzteren mit einem zweiten Mol. Bromstyrol unter Bildung des einfachen Kohlenwasserstoffs Diphenyl-butadien umsetzt, entsprechend dem Diphenylhexadien aus Styrylchlorid.

Es wurde noch das Verhalten der Halogenderivate des Hydrozimmtalkohols gegenüber Magnesium untersucht. Hier verläuft die Reaktion, wie wohl vorauszusehen war, normal, da hier keine Lückenbindung vorhanden ist. Immerhin ist bemerkenswert, dass sich auch hier etwas Kohlenwasserstoff (Diphenylhexan) $C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 C_6 H_5$ bildet.

Folgende Versuche beweisen den normalen Verlauf der Grignard'schen Reaktion.

Es wurde Phenylbrompropan $C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_2 Br$ nach Grignard behandelt und das dabei entstandene Brommagnesiumsalz direkt zersetzt. Es entstand Propylbenzol

[1]) Jaworski, Chem. Zentralblatt 1909. V, 856.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 43. 1231 (1910).
Proske, Dissertation, Basel 1910.

$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$; nebenher konnte eine kleine Menge Diphenylhexan isoliert werden. Ebenso lagert sich glatt die Carbonylgruppe an die Magnesiumverbindung. Bei Einwirkung von Acetophenon auf letztere erhielt ich den gewünschten tertiären Alkohol 1 Phenyl-propyl-methyl-phenyl-carbinol nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2MgBr + CH_3COC_6H_5 =$$

$$C_6H_5C(O\,Mg\,Br)(CH_3)(CH_2CH_2CH_2C_6H_5) \xrightarrow{H_2O} C_6H_5C(OH)(CH_3)(CH_2CH_2CH_2C_6H_5)$$

Praktischer Teil.

Halogenderivate des Zimmtalkohols.

Bei der Halogenierung des Zimmtalkohols war hauptsächlich darauf zu achten, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols durch Chlor oder Brom ersetzt wurde und keine Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung stattfand.

Cinnamylchlorid (Styrylchlorid).

$C_6H_5\,CH = CH\,CH_2\,Cl.$

1. Methode: Chlorierung mit Phosphortrichlorid.

13,4 gr. Zimmtalkohol in 25 gr. trockenem Benzol wurden mit 14 gr. Phosphortrichlorid eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde von der gebildeten phosphorigen Säure abgegossen und das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei der Destillation blieb jeweils eine verhältnismässig grosse Menge einer hellgelben, zähflüssigen Masse im Fraktionskolben zurück, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, was natürlich die Ausbeute an Styrylchlorid bedeutend beeinträchtigte. Aus 13,4 gr. Zimmtalkohol wurde 9,5 gr. reines, unter 11 mm bei 116° siedendes Cinnamylchlorid erhalten, d. h. 62—63 % der theoretischen Ausbeute.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde die Chlorierung in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Toluol, Ligroin und Aether ausgeführt, ferner mittelst Phosphorpentachlorid versucht, doch mit negativem Erfolg.

2. *Methode:* Chlorierung durch Einleiten von Salzsäuregas in Zimmtalkohol.

Diese Methode wurde kürzlich von Emde[1]) angegeben. Durch kleine Versuchsabänderungen wurde sie von mir erheblich verbessert.

In 100 gr. kristallisierten Zimmtalkohol, durch Eiswasser gekühlt, wurde bis zu einer Gewichtszunahme von 37 gr. trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Diese Gewichtszunahme ist gerade erreicht, wenn die Masse vollkommen flüssig geworden ist; dabei ist die letzte Spur des festen Alkohols in das flüssige Chlorid verwandelt worden.

Das entstandene dunkelbraunrote Produkt wurde nun in einem Scheidetrichter mit Eiswasser tüchtig durchgeschüttelt, wobei die Färbung vollkommen verschwand und sich ein farbloses Oel zu Boden setzte. Dieses wurde in Aether aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb ein fast farbloses Chlorderivat zurück, welches sich im Gegensatz zu dem von Emde dargestellten Chlorid sehr gut ohne jegliche Zersetzung im Vacuum destillieren liess.

Bad	Druck	Temperatur		
130	13	bis 116	farbl. Vorlauf	0,5 gr.
135	12	116—117	farbl.	102 gr.

Im Fraktionskolben blieb nur ganz wenig polymerisiertes Produkt zurück.

Wie man sieht, gewinnt man nach dieser Methode ganz reines Zimmtchlorid in einer Ausbeute von 92,5 % der Theorie. Es ist dem mittelst Phosphortrichlorid dargestellten vollkommen identisch. Nach nochmaliger Destillation wurde eine Chlorbestimmung nach Carius ausgeführt.

---

[1]) Emde, Chem. Centralblatt 1906, II, 1420; 1909, II, 514; Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 42, 2593 (1909); vergl. auch Posner, Berichte der Deutsch. chem. Ges. 26, 1856 (1893); Schmidt, Chem. Zentralblatt 1905, I, 931; Ramdohr, Jahresb. d. Chemie, 1858.

Sie stimmt auf die Formel $C_6 H_5 CH = CH CH_2 Cl$ und beweist, dass sich kein Chlor an die Doppelbindung addierte.

Analyse:

0,3069 gr. Substanz gaben: 0,2846 gr. Ag Cl

	Berechnet:	Gefunden:
$C_9 H_9 Cl$	Cl. 23,03 %	22,93 %

Das Cinnamylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 116—117° unter 12 mm Druck, die beim Abkühlen mit einer Kältemischung zu grossen, weissen Nadeln erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 8—9° liegt.

Cinnamylbromid (Styrylbromid).

$C_6 H_5 CH = CH CH_2 Br.$

1. Methode: Bromierung mit Phosphortribromid.

Was von der Darstellung des Cinnamylchlorids nach dieser Methode berichtet wurde, gilt in analoger Weise auch für das Bromid. Die Ausbeuten sind hier etwas bessere, da das Bromid in unreinem Zustand beim Destillieren weniger geneigt ist zur Polymerisation wie das Chlorid. So wurde aus 13,4 gr. Zimmtalkohol in Benzollösung mittelst 18,5 gr. Phosphortribromid 14 gr. reines Styrylbromid, d. h. 71 % der Theorie, erhalten.

Die Brombestimmung stimmt mit der Formel überein

$C_6 H_5 — CH = CH CH_2 Br.$

0,3905 gr. Substanz gaben: 0,3755 gr. Ag. Br.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_9 H_9 Br.$	Br. 40,61 %	Br. 40,85 %

Die Darstellung nach der zweiten Methode wurde nicht versucht.

Das Cinnamylbromid geht unter 10 mm Druck bei 130° als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage sofort erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Bromid schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 30°, welche bei längerem Stehen an der Luft sich bräunen, aber in einem

zugeschmolzenen Rohr sehr beständig sind. Auf die Haut gebracht, verursacht das Bromid kleine Brandwunden; seine Dämpfe reizen die Augen heftig.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe.

Das, wie eben beschrieben, dargestellte Cinnamylchlorid resp. -bromid wurde nun der Einwirkung der Grignard'schen Reaktion unterworfen. Die wie folgt angegebenen Versuchsbedingungen sind die zweckmässigsten.

In einen geeigneten Kolben, in dem ein kräftig wirkender Rührer sich bewegt, bringt man 12 gr. Magnesiumspäne, von denen die Hälfte nach Bayer und Villiger[1]) mit Jod aktiviert worden ist, und 150 gr. Aether. Man versetzt mit einigen Tropfen Cinnamylchlorid und erwärmt; wenn der Aether kocht, fängt die Reaktion sogleich an, bei Anwendung von aktivem Magnesium. Nun wird das Zutropfen von Styrylchlorid so reguliert, dass der Aether ohne Erwärmung im Kochen verharrt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form einer weissen Paste zu Boden. Da, wie schon im theoretischen Teil bemerkt, diese Magnesiumhalogenverbindung mit Aldehyden und Ketonen in keiner Weise in Reaktion zu bringen ist, zersetzt man ohne weiteres vorsichtig mit eiskalter, konzentrierter Salmiaklösung. Die durch Jod schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird abgeschieden und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein farbloses Oel zurück; man stellt es in einen Vacuumexicator und evakuiert, indem man mittelst einer Kapillare Luft durch das Oel streichen lässt. Auf diese Weise gelingt es, den Aether ganz zu entfernen; ein Teil des Oeles verwandelt sich dabei in einen festen Körper. Durch Einstellen in ein Kältegemisch wird die Menge des letzteren noch vergrössert. Die Trennung des festen vom flüssigen Teil gelingt am besten durch Absaugen des öligen Kohlenwasserstoffes durch einen Platinkonus, in einem mittelst Eiskühlung auf 0° gehaltenen Trichter. Der

[1]) Bayer und Villiger, Ber. d. Deutsch. chem Ges. 38. 2759 (1905).

Rückstand wird auf Ton gestrichen, das Filtrat der Destillation unterworfen.

Nach einiger Uebung wurden auf diese Weise aus 67 gr. Cinnamylchlorid 57 gr. Kohlenwasserstoffgemenge erhalten, davon 10—15 gr. festen Körper. Es sei noch erwähnt, dass man mit Cinnamylbromid genau das gleiche Ergebnis erzielte.

Aktivierung des Magnesiums.

In einem Kölbchen von schwer schmelzbarem Glase werden 10 gr. Magnesium mit ungefähr 1 gr. Jod versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Jetzt wird auf offener Flamme stark erhitzt unter fortwährendem Schütteln des Kölbchens. Dabei ist oft ein Glimmen des Magnesiums zu beobachten, doch darf kein Schmelzen des letzteren stattfinden. Das an den Wänden und im Hals des Kölbchens anhaftende Jod vertreibt man mittelst der Flamme. Das aktivierte Magnesium besteht aus ganz zerfallenen Spänen, welche durch die Aufnahme von Jod eine braune Farbe erhalten haben. Es ist sehr hygroskopisch und nicht leicht vor Feuchtigkeit zu schützen. Da zur Grignard'schen Reaktion vollkommen trockene Reagentien angewendet werden müssen, so empfiehlt es sich, das Magnesium jedesmal erst gerade vor dem Versuch zu aktivieren.

Fester Kohlenwasserstoff: 1.6-Diphenyl-hexadien-1.5.

$$C_6H_5\,CH=CH\,CH_2\,CH_2\,CH=CH\,C_6H_5.$$

Der feste Kohlenwasserstoff löst sich sehr leicht in Benzin, Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin, weniger leicht in Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. Er lässt sich aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln prächtig umkristallisieren; man erhält ihn dann in grossen, breiten, aber sehr dünnen, unregelmässigen Blättchen, die annähernd wie Zimmtaldehyd riechen.

Die Kristalle besitzen eine sehr hübsche, deutlich rötlichblaue Fluoreszenz; ebenso fluoreszieren auch die Lösungen.

Seine Analysen stimmen auf die empirische Formel $C_{18}H_{18}$

I. 0,2350 gr. Substanz gaben: 0,7984 gr. CO_2 0,1635 gr. H O
II. 0,2106 gr. „ „ 0,7149 gr. CO_2 0,1499 gr. H_2O
III. 0,1372 gr. „ „ 0,4650 gr. CO_2 0,0981 gr. H_2O
IV. 0,1274 gr. „ „ 0,4318 gr. CO_2 0,0884 gr. H_2O

Auf $C_{18}H_{18}$ berechnet: C = 92,26 % H = 7,74 %

Gefunden:			
	I.	C = 92,03 %	H = 7,80 %
	II.	92,58 %	7,96 %
	III.	92,43 %	7,99 %
	IV.	92,43 %	7,76 %

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ergibt sich aus den Bromadditionsprodukten.

Tetrabromid.

$C_6H_5 \cdot CH \cdot Br \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CHBr \cdot C_6H_5$

Der feste Kohlenwasserstoff wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit Brom versetzt. Es wurde anfangs rasch, dann etwas langsamer 4,05 gr. Br = 1,2 cm^3 Brom verschluckt, dabei kommen gerade auf ein Molekül Kohlenwasserstoff 4 Atome Brom. Erst gegen das Ende der Operation färbt sich die Flüssigkeit rot, dabei entweicht etwas Bromwasserstoff. Schon während des Bromierens scheidet sich das in Petroläther fast unlösliche Additionsprodukt in weissen Kristallen ab. Diese liessen sich gut absaugen und konnten aus einem Gemisch von Aceton und Aethylalkohol umkristallisiert werden. Zur Umkristallisation des Bromids muss ein Gemisch von Alkohol und Aceton verwendet werden, da es im ersten Reagens zu schwer, im zweiten viel zu leicht löslich ist. Es bildet weisse, federförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 194° ohne Zersetzung.

Brombestimmung nach Carius:

0,2632 gr. Substanz gaben: 0,3562 gr. Ag Br

$C_{18}H_{18}Br_4$	Berechnet:	Gefunden:
	Br = 57,74	Br = 57,60

Es wurde ebenfalls versucht, Bromwasserstoff an den festen Kohlenwasserstoff zu addieren, um zum Körper $C_6 H_5 CH_2 CH Br CH_2 CH_2 CHBr CH C_6H_5$ zu gelangen, aber ohne Erfolg. Es wurde wohl Bromwasserstoff verschluckt, doch es konnte kein reiner Körper isoliert werden, dessen Brombestimmung auf die Formel $C_{18} H_{20} Br_2$ stimmte. Der Versuch wurde mit 3 gr. festem Kohlenwasserstoff ausgeführt in analoger Weise, wie es bei der Hydrobromierung des flüssigen Kohlenwasserstoffes weiter unten angegeben ist.

Flüssiger Kohlenwasserstoff: 1.4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3.

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 \, CH \, CH_2 \, CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \, CH = CH \, C_6 \, H_5 \end{array}$$

Der flüssige Kohlenwasserstoff ist in ganz reinem Zustand ein leicht bewegliches, farbloses Oel von schwachem Zimmtgeruch. Er ist schwer von Spuren des festen Kohlenwasserstoffes, die in ihm gelöst sind, rein zu gewinnen. Dies geschieht am besten durch sehr sorgfältige, fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, mit Hilfe eines Luftbades. Da der feste Kohlenwasserstoff nur um 20° höher siedet als der flüssige, so müssen bei jeder Destillation grosse Nachläufe abgeschieden werden; die ersten Male kristallisieren diese noch vollständig. Erst nach achtmaliger Destillation erhielt man den Kohlenwasserstoff analysenrein. Als solcher muss er innerhalb eines Grades übergehen, ferner eine vollkommen farblose Flüssigkeit sein, die keine Spur von Fluoreszenz aufweist. Enthält nämlich der flüssige Kohlenwasserstoff die geringsten Spuren von festem Kohlenwasserstoff gelöst, so ist eine bläuliche Fluoreszenz bemerkbar.

Der derartig gereinigte Körper liefert folgende Ergebnisse:

1. Physikalische Eigenschaften:

Siedepunkt bei 11 mm Druck		= 190°
Spezifisches Gewicht bei 20°	d_{20}	= 0,9915
Brechungsindex	${}_nD_{20}$	= 1,58800
Molekularrefraktion für einen	K.W. $C_{18}H_{20}$ (1 F)	
Berechnet	M. R.	= 78,00
Gefunden	M. R.	= 80,14

Es findet also eine Exaltation der Molekularrefraktion für Na-Licht von + 2 statt, die sehr bedeutend ist.

2. Analyse:

I. 0,1588 gr. Substanz gaben: 0,5330 gr. CO_2, 0,1209 H_2O
II. 0,1717 gr. „ „ 0,6054 gr. CO_2, 0,1359 H_2O
auf $C_{18}H_{20}$ berechnet: C = 91,53 %, H = 8,47 %
Gefunden: I. C = 91,54 %, H = 8,51 %
II. C = 91,83 %, H = 8,39 %

Es gelang nicht, ein kristallisiertes Brom-Additionsprodukt darzustellen.

Die Bromierung des flüssigen Kohlenwasserstoffes, wie man es auch anstellen mag, sei es durch Zutropfen von Brom in eine Lösung von Kohlenwasserstoff oder indem man letzteren im Exikator Bromdämpfen aussetzt, erfolgt immer unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Es findet also nicht nur Addition, sondern auch Substitution statt.

Daraus lässt sich schliessen, dass der flüssige Kohlenwasserstoff eine CH_3 Gruppe im Molekül besitzt.

Hydrobromid.

$$C_6H_5 - CH - CH_2 - CH_3$$
$$|$$
$$CH_2 - CHBr - CH_2C_6H_5$$

2 gr. flüssiger Kohlenwasserstoff wurden in einem Bombenrohr mit einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-eisessiglösung versetzt und tüchtig umgeschüttelt, wobei

bald Lösung eintrat. Nun wurde drei Stunden lang im Wasserbadschiessofen erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Reaktionsprodukt auf Eiswasser gegossen, dann in Aether aufgenommen, mit Kaliumbikarbonat und Wasser gewaschen und über Bromkalzium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuum über Schwefelsäure hinterblieb ein dunkelgefärbtes, zähflüssiges Oel. Es war nicht möglich, dasselbe fest zu erhalten. Auch liess es sich nicht unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren. In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht, in Alkohol schwer löslich.

Der Analyse nach ist es ein Monohydrobromid:

0,3041 gr. Substanz gaben: 0,1791 gr. Hg Br.

$C_{18} H_{21} Br$	Berechnet:	Gefunden:
	Br = 25,23 %	Br = 25,07 %

Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffs mittels Kaliumpermanganat.

1. Versuch.

Es wurde die Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffs in einer Acetonlösung mit Kaliumpermanganat vorgenommen. Sie verlief aber sehr langsam und unvollständig. Der grösste Teil des Kohlenwasserstoffes wurde nicht angegriffen und konnte wieder zurückgewonnen werden. Nebenbei wurde aber etwas Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° isoliert und mittelst der Eisenchloridreaktion konnte eine zweibasische Säure nachgewiesen werden. Zu einer Schmelzpunktbestimmung war nicht genügend Substanz vorhanden.

Besser gelang die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ohne Lösungsmittel.

2. Versuch.

12 gr. Kohlenwasserstoff $C_{18} H_{20}$ wurden mit sodaalkalischem Wasser versetzt und in einer zugebundenen Stöpselflasche von 2 Liter Inhalt auf einer Schüttelmaschine mit

4 % Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Die Oxydation wurde sehr langsam unter Vermeidung jeglicher Erwärmung ausgeführt. Anfangs wurden nur Portionen von 25 cm^3 Kaliumpermanganatlösung, noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, zugegeben, nach und nach grössere Portionen von 50—100 cm^3. Vor einer neuen Zugabe wurde die Flasche in Eiswasser gestellt. Die Oxydation wurde solange fortgesetzt, bis nach längerem Schütteln auf der Maschine keine Entfärbung des Oxydationsmittels mehr eintrat. Dies war der Fall, nachdem 950 cm^3 4 % Kaliumpermanganatlösung zugegeben war, darnach kam auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff 4,66 Mol. $K\,M_n\,O_4$, das entspricht gerade 7 Atomen Sauerstoff. Zur vollständigen Entfärbung wurden noch einige Tropfen Alkohol zugegeben, dann das ganze Produkt in eine grosse Schale gespült und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich der Braunstein zu Boden setzte und gut filtriert werden konnte. Der Manganschlamm wurde noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat auf das Volumen von 250 cm^3 eingeengt, wurde mit Salzsäure versetzt; dabei fiel ein dicker, schön kristallisierter Niederschlag aus. Durch den Schmelzpunkt 121° und denselben Mischschmelzpunkt, Sublimation, Lösungsverhältnisse etc., wurde er als Benzoesäure erkannt. Um die nicht ausgefallene Benzoesäure vollkommen zu entfernen, wurde das Filtrat der Wasserdampfdestillation solange ausgesetzt, bis der Uebergang nicht mehr sauer reagierte. Aus letzterem konnte nach dem Einengen eine beträchtliche Menge Benzoesäure gefällt werden.

Der Kolbenrückstand wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert, auf dem Wasserbade eingeengt, mit Natronlauge genau neutralisiert und noch warm mit Chlorcalciumlösung versetzt; dabei fiel das Calciumsalz des Oxydationsproduktes pulverig amorph aus. Aus dem Filtrat konnte durch Einengen noch mehr davon gewonnen werden. Es ist in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser leicht löslich.

Ein kleiner Teil ging nicht in Lösung. Er erwies sich als das Calciumsalz der Oxalsäure, das in Wasser vollkommen unlöslich ist. Somit hatten wir eine leichte Trennung des Hauptoxydationsproduktes von der Oxalsäure. Das umkristallisierte, ausgewaschene Salz wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, und die ausgeschiedene Säure mehrfach erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein fester, krümeliger, etwas gelbgefärbter Rückstand, eine Säure vom Schmelzpunkt 162°. Zur Reinigung wurde die Säure mit Tierkohle gekocht und mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert, dann trocken mit Benzol ausgekocht, um Schmieren zu entfernen, und schliesslich noch so oft aus Wasser umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt absolut konstant war.

Die Säure erwies sich identisch mit Phenylbernsteinsäure. $C_6H_5CH(COOH)CH_2COOH$. Sie bildet charakteristische, auf dem Boden des Gefässes eine Kruste bildende, weisse Drusen, die unter dem Mikroskop aus scharfkantigen glänzenden Blättchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 164—165°. Ganz gleich verhielt sich ein von Herrn Professor Fichter synthetisch dargestelltes Vergleichspräparat von Phenylbernsteinsäure, auch stimmte der Mischschmelzpunkt genau.

Die Analyse bestätigte das Ergebnis.

0,2124 gr. Substanz gaben 0,4825 CO_2, 0,0993 H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$	Berechnet	Gefunden
	C = 61,85 %	C = 61,96
	H = 5,16 %	H = 5,22

Versuche zur Darstellung des 1-Phenyl-3-Chlorpropan.

$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Cl$.

1. In 30 gr. Hydrozimmtalkohol wurde unter Eiskühlung ein ziemlich starker Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet, analog wie bei der Bereitung von Cinnamylchlorid. Dar-

auf wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Aetherrückstand war ein dunkelgefärbtes Oel: es wurde der Vacuumdestillation unterworfen. Hauptübergang bei 12½ mm Druck bei 118—122°. Dieser Siedepunkt ist dem des Hydrozimmtalkohols ziemlich gleich: ferner weist der erhaltene Körper nur Spuren von Chlor auf; daraus muss man schliessen, dass das Salzsäuregas gar nicht auf den Alkohol eingewirkt hat.

2. Es wurde ein zweiter Versuch, analog dem ersten, ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass das Chlorwasserstoffgas unter Erwärmung auf dem Wasserbad in Hydrozimmtalkohol eingeleitet wurde. Nach oben angegebener Behandlung stellte sich wiederum heraus, dass der Alkohol gar nicht oder nur zum geringen Teil chloriert worden war. Dies ist sehr merkwürdig im Gegensatz zur Bildung von Styrylchlorid aus Zimmtalkohol.

3. 20 gr. Hydrozimmtalkohol in Benzollösung wurden mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid versetzt. Es trat keinerlei Reaktion ein, selbst nicht bei längerem Kochen am Rückflusskühler.

4. Eine Lösung von 10 gr. Hydrozimmtalkohol in tiefsiedendem Ligroin wurde zu einer berechneten Menge Phosphorpentachlorid zugetropft. Jeder Tropfen reagierte heftig. Allein es konnte nur eine kleine Menge chloriertes Produkt isoliert werden, welches unter 13 mm bei 98—99° überging. Die Hauptmenge erwies sich als ein Phosphorsäureester. Die Phosphorsäure wurde nach dem Aufschliessen mit Soda und Salpeter mittelst molybdänsaurem Ammonium als solche nachgewiesen.

Es ist bekannt, dass bei der Bildung von Bromiden mit Phosphorhalogeniden die Bildung von Phosphorsäureester meist viel geringer ist als bei der Darstellung von Chloriden. Ich versuchte deshalb das Bromderivat des Hydrozimmtalkohols auf diese Weise darzustellen und hatte den gewünschten Erfolg.

1-Phenyl-3-brompropan.

$C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_2 Br$.

20 gr. Hydrozimmtalkohol wurden zu 20 gr. Phosphortribromid getropft, wobei eine lebhafte Reaktion stattfand. Zum Schluss wurde noch am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt, dann das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit viel Aether 5 mal ausgeschüttelt. Das Bromid ist in Aether nicht ganz leicht löslich. Der Aether wurde mit Kaliumbicarbonat gewaschen und über Bromcalcium getrocknet. Der Aetherrückstand im Vacuum fraktioniert. Nach 2maliger Destillation erhielt ich ein reines Bromid, das bei 109° unter 11 mm Druck überging. Davon wurde eine Brombestimmung nach Carius ausgeführt:

0,3376 gr. Substanz gaben 0,3180 gr. Hg. Br.

$C_9 H_{11} Br$.	Berechnet	Gefunden
	Br. = 40,18 %	Br. = 40,09 %

Das Phenylbrompropan ist eine farblose Flüssigkeit von süsslichem, an Zimmtalkohol erinnernden, Geruch.

Darstellung des Propylbenzols.

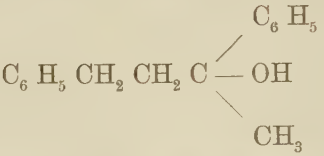
$C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_3$

14 gr. Phenylbrompropan wurden mit 1,6 gr. aktiviertem Magnesium in 30 gr. Aether der Gignard'schen Reaktion unterworfen. Die Reaktion trat nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein und ging dann flott zu Ende. Jetzt wurde ohne weiteres mit Salmiak zersetzt.

Man erhielt, nach üblicher Weiterbehandlung, 7,1 gr. eines leicht beweglichen, farblosen Oeles, das den Siedepunkt 157—158° und die übrigen Eigenschaften des Propylbenzols besitzt: $C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_2 Br \xrightarrow{Mg} C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_2 Mg Br \xrightarrow{H_2O} C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_3$. Nebenher konnte 1,5 gr. eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs, der

unter 11,5 mm bei 185—195° überging, isoliert werden. Ich halte ihn für Diphenylhexan, er wurde nicht genauer untersucht.

Darstellung des tertiären Alkohols.



Aus 10,3 gr. reinem Hydrozimmtalkohol mittelst 1,5 gr. aktiv. Magnesium und 25 gr. Aether, wurden, analog obigem Versuch, das Grignard'sche Salz dargestellt. Auf dieses liess man 6,4 gr. Acetophenon einwirken. Jeder Tropfen trat in heftige Reaktion mit der Magnesiumverbindung. Nachdem alles Keton zugegeben war, wurde das Reaktionsprodukt über Nacht sich selbst überlassen. Dann mit Salmiak zersetzt, die Aetherlösung abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab 6,4 gr. farblosen, dickflüssigen Alkohols vom Siedepunkt 195—196° unter 11 mm Druck. Der Körper wurde von mir nicht analysiert. Die Arbeit selbst wurde von Herrn Proske[1]) fortgesetzt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Darstellung des Cinnamylchlorids (Styrylchlorids). Die Chlorierung des Zimmtalkohols gelingt am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in auf 0° gehaltenen Alkohol. Weniger gute Ausbeuten werden mittelst Phosphortri- und pentachlorid erzielt.

2. Darstellung des Cinnamylbromids auf analoge Weise.

[1]) Proske, Dissertation, Basel 1910.

3. Cinnamylchlorid resp. -bromid reagiert mit Magnesium; doch ist es nicht möglich, die Grignardsche Magnesiumhalogenverbindung mit Aldehyden oder Ketonen in Reaktion zu bringen.

4. Die Ursache dieser Abnormalität liegt in dem Vorhandensein der Doppelbindung im Styrylchlorid resp. -bromid.

5. Bei der direkten Zersetzung des Grignard'schen Salzes wurden nur Spuren von Phenylpropen, hauptsächlich aber ein Gemisch zweier hochsiedender Kohlenwasserstoffe erhalten, eines festen und eines flüssigen.

6. Durch geeignete Filtration gelang es, den festen Kohlenwasserstoff 1.6-Diphenylhexadien-1.5 zu isolieren. Seine Konstitution ergibt sich aus den Bromadditionsprodukten.

7. Durch Zutropfen von Brom in eine Petrolätherlösung des festen Kohlenwasserstoffs entsteht ein Tetrabromid. $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2-CH_2-CHBr-CHBr-C_6H_5$.

8. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist erst nach achtfacher Destillation unter vermindertem Druck analysenrein. Er besitzt die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-CHCH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-CH=CHC_6H_5 \end{array}$$

Die Produkte der Oxydation Benzoesäure und Phenylbernsteinsäure bestätigen diese Konstitution.

9. Durch Erwärmung des flüssigen Kohlenwasserstoffes mit Bromwasserstoffeisessiglösung unter Druck entstand das Hydrobromid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-CH_2CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-CHBrCH_2C_6H_5 \end{array}$$

10. Merkwürdiger Weise gelingt es nicht, den Hydrozimmtalkohol in den HCl-Ester zu verwandeln, während dies doch beim Zimmtalkohol glatt verläuft.

11. Beim direkten Zutropfen von Hydrozimmtalkohol auf Phosphortribromid gelingt es, diesen in den HBr-Ester überzuführen.

12. Der Bromwasserstoffester des Hydrozimmtalkohols reagiert, wie zu erwarten ist, mit Magnesium normal, da hier keine Doppelbindung vorhanden ist.

13. Bei der direkten Zersetzung des Hydrocinnamylmagnesiumbromids entsteht Propylbenzol.

14. Es lagert sich leicht die Carbonylgruppe an die Grignard'sche Magnesiumverbindung. Durch Anlagerung von Acetophenon erhielt ich den tertiären Alkohol, 1-Phenylpropylmethylphenylcarbinol.

III.

Beiträge zur Konstitutionsbestimmung des Curcumons.

Theoretischer Teil.

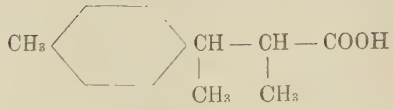
Rupe und Steinbach[1]) gelang es, aus dem Curcumaöl das Keton Curcumon $C_{13}H_{18}O$ zu isolieren. Um die Konstitution dieses Körpers aufzuklären, wurde er mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Erfolg aber hatte nur die Einwirkung von Kaliumpermanganat und von Natriumhypobromid. Die Produkte der Permanganatoxydation waren Terephtalsäure, Paraacetylbenzoesäure und einige Säuren, die nicht rein erhalten werden konnten.

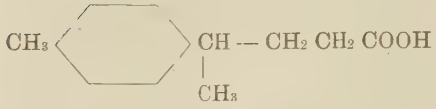
Wichtiger war die Behandlung mit Unterbromigsaurem Natrium, indem hier die endständige Gruppe $CO\text{-}CH_3$ in die Gruppe CO-OH verwandelt wurde, so dass in verhältnismässig guter Ausbeute eine neue Säure $C_{12}H_{16}O_2$ entstand, welche von Rupe und Steinbach Curcumasäure benannt wurde.

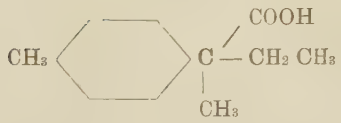
Bei weiterer Behandlung mit Permanganat ging die Curcumasäure in eine Dicarbonsäure über vom Schmelzpunkt 226—228°, indem dabei offenbar die paraständige Methylgruppe des Benzolkerns zur Carboxylgruppe oxydiert wurde. Bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht daraus Terephtalsäure. Da weitere Spaltungsprodukte nicht erhältlich waren und somit die Konstitution des Curcumons nicht endgültig festzustellen war, wurde beschlossen, die Synthese der Curcumasäure auszuführen.

Es kommen für diesen Körper voraussichtlich folgende Konstitutionsformeln in Betracht.

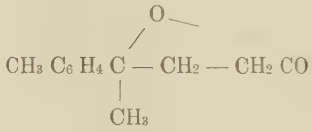
[1]) Berichte der Chem. Ges. 42. 2516 (1909).

I. 

II. 

III. 

Die Synthesen der Körper I und II hat Steinbach[1]) ausgeführt. Die Säure der zweiten Formel war in ihren Eigenschaften Schmelzpunkt, Siedepunkt, Calciumsalz etc. der Curcumasäure ausserordentlich ähnlich, jedoch unterschied sie sich sehr von ihr in ihrem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat, denn dabei entstand als Hauptprodukt ein Lakton von folgender Formel:

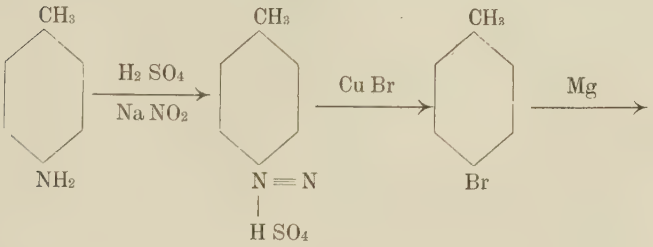


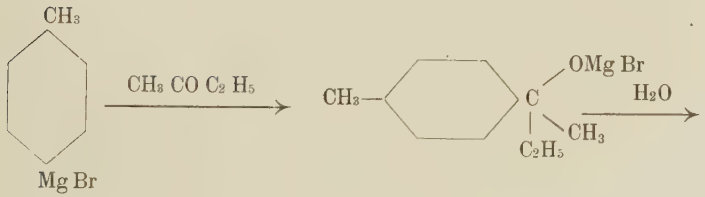
Da nun das Lakton unter den Oxydationsprodukten der Curcumasäure nicht aufgefunden wurde, so geht daraus hervor, dass für die letztere eine Formel gesucht werden muss, welche die Bildung eines solchen Laktones nicht zulässt. Dafür blieb nur als wahrscheinlich die dritte Konstitutionsformel übrig, deren Synthese ich nun unternommen habe, da Steinbach, der gerade im Begriffe stand an sie heranzutreten, leider nur allzufrüh vom Tode dahingerafft wurde.

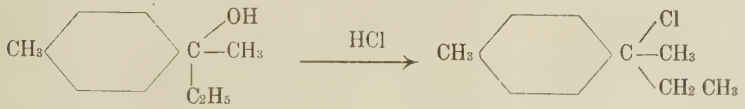
[1]) Noch nicht veröffentlicht.

Ich versuchte die in Frage kommende Säure auf zwei Wegen darzustellen, die an Hand der verschiedenen Formeln skizziert werden sollen.

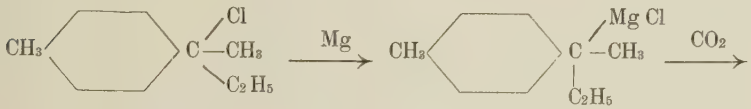
1. Methode.

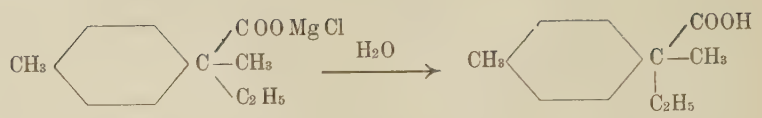






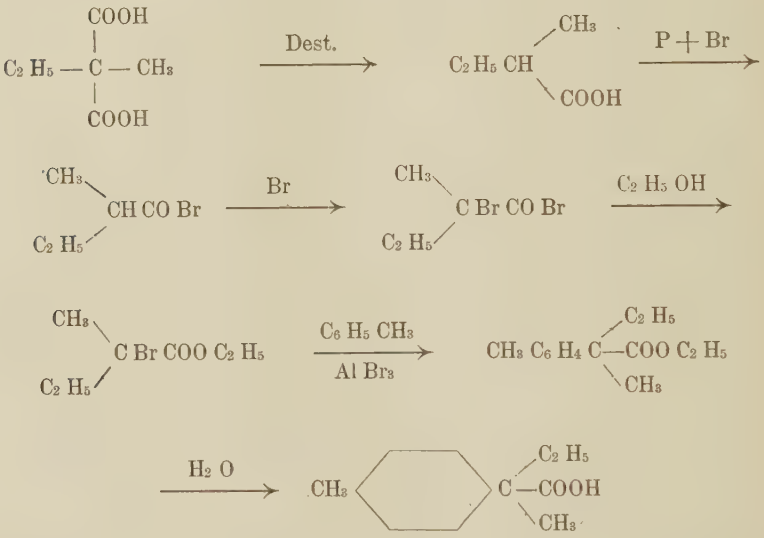
Es gelang nach dieser Methode nur bis zu dem zuletzt angeführten Körper zu gelangen, alle Versuche, diese Synthese zu Ende zu führen, misslangen, da das Chlorid mit Magnesium nach Grignard nicht in Reaktion treten wollte. Theoretisch hatte ich mir den weiteren Verlauf der Synthese folgendermassen gedacht:





Nach der folgenden zweiten Methode erhielt ich endlich nach vieler Mühe die gewünschte Paratolylmethyläthyl-essigsäure.

2. Methode:



Experimenteller Teil.

Darstellung von Parabromtoluol.

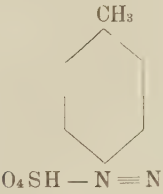
Mein Ausgangsmaterial, das Parabromtoluol[1]), stellte ich in grossen Mengen dar. Die Darstellung gliedert sich in drei Operationen.

a) Darstellung des Kupferbromürs.
(Cuprobromid Cu_2Br_2.)

In einem Vierliterkolben wurden 100 gr. zerkleinerte Kupfersulfatstücke in 640 gr. Wasser gelöst. In diese Lösung werden unter tüchtigem Schütteln 256 gr. Natriumbromid eingetragen. Durch das dabei entstehende Kupferbromid ($CuBr_2$) färbt sich die Lösung dunkelbraun. Jetzt gibt man 40 gr. Kupferspäne, am besten feinen Draht, dazu und kocht einen Tag lang am Steigrohr auf einem Babo'schen Trichter. Dabei scheidet sich nach und nach das Kupferbromür als feinkörniger gelber Körper ab.

[1]) In der Literatur ist keine zweckmässige Darstellung beschrieben.

b) Darstellung des p.-Diazotoluolsulfats.



85,6 gr. p.-Toluidin werden mit 180 cm^3 Wasser in einer grossen Reibschale angerührt. Dann versetzt man mit 120 gr. konzentrierter Schwefelsäure. Durch die hierbei entstehende Wärme geht das Toluidin in Lösung. Jetzt setzt man sofort 600 gr. Eis hinzu und lässt, unter fortwährendem Zerreiben mittelst eines grossen Pistils, eine Lösung von 58 gr. Natriumnitrit ziemlich rasch zutropfen. Auf diese Weise bekommt man eine fast farblose, klare Lösung des Diazoniumsalzes.

c) Einwirkung des Diazoniumsalzes auf Kupferbromür und Isolierung des Parabromtuols.

Zu dem im Vierliterkolben nach a) dargestellten Produkt lässt man nun die Diazoniumlösung zufliessen. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, muss die Einwirkung unter starkem Kochen an einem sehr wirksamen Rückflusskühler geschehen. Es tritt eine heftige Reaktion ein unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Parabromtoluol. Der ganze grüngefärbte Kolbeninhalt wird nun der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Parabromtoluol geht leicht als hellgelbes Oel über. Solange es noch flüssig ist, wird es zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge kräftig durchgeschüttelt; dabei geht beigemengtes Phenol in Lösung. Jetzt erst lässt man das Produkt fest werden; es kristallisiert in grossen gelben Blättchen. Diese werden abgenutscht, mit Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen im Exikator, destilliert.

Aus 85,6 gr. Toluidin wurden auf diese Weise 97 gr. Parabromtoluol erhalten, d. h. 70 % der theoretischen Ausbeute.

Zur nachfolgenden Grignard'schen Reaktion war das Parabromtoluol noch nicht trocken genug; um es von anhaftender Feuchtigkeit vollständig zu befreien, wurde es mit ziemlich viel Bromcalcium versetzt und 24 Stunden lang in einem Oelbad von 60° stehen gelassen. Bei dieser Temperatur ist das Parabromtoluol flüssig und das Bromcalcium entzieht ihm jegliche Feuchtigkeit. Jetzt kann das flüssige Parabromtoluol vom Bromcalcium abdekantiert oder besser davon abdestilliert werden.

Darstellung des Paratolylmethyläthylcarbinols.

Diesen tertiären Alkohol erhielt ich durch Einwirkung von Methyläthylketon auf das Grignard'sche Salz des Parabromtoluols.

Zum guten Gelingen der Grignard'schen Reaktion sind folgende Versuchsbedingungen einzuhalten:

1. Anwendung von aktiviertem Magnesium und über Calciumbromid getrocknetem, im Vakuum fraktioniertem, Parabromtoluol.
2. Zu Beginn darf das Magnesium nur mit ganz wenig Aether überschichtet werden, damit das zutropfende Bromtoluol anfangs nicht zu sehr verdünnt wird. Nach und nach muss aber mehr Aether zugegeben werden; dies geschieht am besten, wenn man das p.-Bromtoluol in trockenem Aether löst und dann diese Lösung zum Magnesium zutropfen lässt. Die Vorversuche brachten mich auf diese Anordnung. Bei Anwendung von kleinen Mengen fing die Reaktion

sofort an; sobald aber grössere Mengen angewandt wurden, fand keine Einwirkung statt.

3. Zur Einleitung der Reaktion muss der Aether auf einem Wasserbad vorgewärmt werden; ist die Reaktion eingetreten, so siedet er von selbst weiter. Das Zutropfen von Parabromtoluol wird so reguliert, dass der Aether ohne äussere Erwärmung fortwährend im Sieden verharrt.

Auf die entstandene Magnesiumhalogenverbindung lässt man nun das Methyläthylketon einwirken. Jeder Tropfen reagiert heftig. Nach dem Stehen über Nacht wird der Kolbeninhalt mit gesättigter Chlorammoniumlösung unter Kühlung zersetzt. Die ätherische Lösung wird abgeschieden, über Pottasche getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand, ein hellgelbes Oel, wird unter vermindertem Druck destilliert.

Bad	Druck	Temp.	
100	20	60	farbloser
120	12	107	Verlauf.
122	10,75	108	Hauptfraktion
145	10,25	109 111	35 gr. farblos
150	10	112	Nachlauf
180		125	gelblich fest.

Der Rückstand im Fraktionskolben wurde ebenfalls fest.

Der Vorlauf war Aether und unverändertes Methyläthylketon.

Die Hauptfraktion, 35 gr. aus 51 gr. Parabromtoluol, war der gewünschte Alkohol; er wurde noch zweimal im Vakuum destilliert. Die Analysensubstanz des Paratolylmethyläthylcarbinols siedete unter 10 mm Druck bei 108,5—109°. Es ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, farblose

Flüssigkeit von süsslichem Geschmack und aromatischem Geruch.

Die Elementaranalyse bestätigt die Reinheit; sie stimmt mit der oben angegebenen Formel überein.

Analyse:

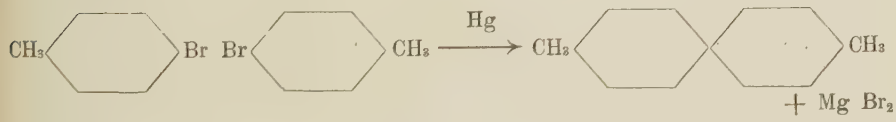
0,1565 gr. Substanz gaben 0,4623 gr. CO_2 u. 0,1365 g. H_2O

$C_{11}H_{16}O$	Berechnet:	Gefunden:
	C = 80,49 %	C = 80,57 %
	H = 9,75 %	H = 9,76 %

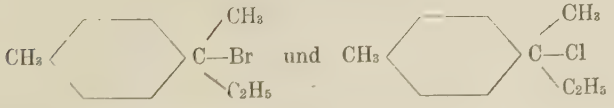
Der festgewordene Nachlauf und der Rückstand im Fraktionskolben wurden zusammen im Anschütz'schen Fraktionskolben nochmals der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Hauptfraktion ging unter 9 mm Druck zwischen 120 und 130° über und wurde in der Vorlage alsbald fest.

Dieses Destillat liess sich gut aus heissem Alkohol umkristallisieren. Es entstanden weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 121°. Sie erwiesen sich als p.-Ditolyl. Ein synthetisches Vergleichspräparat besass denselben Schmelzpunkt; auch stimmte der Mischschmelzpunkt genau.

Die Entstehung des Ditolyls erklärt sich leicht: es treten 2 Mol. Parabromtoluol unter Bromabspaltung zusammen nach folgender Gleichung:



Versuche zur Darstellung von



Zur Bromierung des Paratolylmethyläthylcarbinols wurden mehrere Versuche ausgeführt:

1. Längeres Stehenlassen des Alkohols mit Bromwasserstoffeisessiglösung.
2. Erhitzen einer solchen Lösung im Bombenrohr im Wasserbadschiessofen.
3. Einleiten von trockenem Bromwasserstoffgas in den Alkohol.
4. Anwendung von Phosphortribromid resp. Phosphorpentabromid.

Auf keine dieser Weisen gelang es, den tertiären Alkohol zu bromieren. Die Bromderivate, die nur in ganz schlechter Ausbeute erhalten wurden, waren unrein. Sie liessen sich nicht destillieren und zersetzten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Bromwasserstoffentwicklung.

Die analogen Versuche wurden ausgeführt, um das Chlorderivat des tertiären Alkohols darzustellen.

Das Chlorid schien etwas beständiger zu sein als das Bromid, es konnte aber durch eine Destillation im Vakuum auch nicht gereinigt werden.

Das reinste Produkt wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in den Alkohol bis zur Sättigung, unter Kühlung und möglichstem Schutz vor Feuchtigkeit. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium gut getrocknet. Der Aether wurde im Vakuum[1]) langsam ohne Erwärmung abdestilliert. Der Rückstand, ein klares hellbraun gefärbtes Oel, war schwerer als Wasser. 11 gr. Alkohol ergaben 12 gr. Chlorid. Da keine weitere Reinigung möglich war und schon bei gewöhnlicher Temperatur langsame Zersetzung stattfand, wurde damit sofort eine Chlorbestimmung nach Carius ausgeführt. Die Analyse stimmte annähernd:

0,3889 gr. Substanz gaben 0,3837 gr. Ag. Cl.

$C_{11}H_{15}Cl$.	Berechnet:	Gefunden:
	Cl = 19,43 %	Cl = 18,0 %

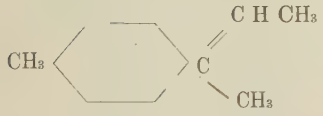
[1]) Ueber dessen Ausführung siehe oben Seite 28.

Einwirkung des Paratolylbutylchlorids auf Magnesium nach Grignard.

Das soeben beschriebene Chlorderivat wurde sofort nach seiner Darstellung mit entsprechenden Mengen aktiviertem Magnesium und Aether auf bekannte Weise der Grignard-schen Reaktion unterworfen. Nach längerem Kochen des Aethers war eine schwache Reaktion bemerkbar. Sie verlief aber nicht wie erwartet, sondern rührte nur von einer heftigen Chlorwasserstoff-Abspaltung her.

Wie schon im theoretischen Teil bemerkt, war es also nicht möglich, eine Magnesiumhalogenverbindung herzustellen.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs.



aus p.-Tolylmethylaethyl-carbinol.

Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol mittelst Essigsäureanhydrid.

22 gr. reiner Alkohol werden in 50 gr. Essigsäureanhydrid gelöst und drei Stunden langsam am Steigrohr gekocht. Nun wird der Kolbeninhalt vorsichtig auf Wasser gegossen und eine Stunde stehen gelassen. Nach der Abstumpfung der Essigsäure mit verdünnter Natronlauge wird das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel in Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Aetherrückstand (21 gr.) ist der gewünschte Kohlenwasserstoff in fast theoretischer Ausbeute.

Wie in einem Vorversuch konstatiert wurde, kann das Reaktionsgemisch nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht direkt der fraktionierten Destillation unterworfen werden; denn durch diese lässt sich keine vollständige Trennung des Kohlenwasserstoffs von dem Essigsäureanhydrid erzielen.

Um den Kohlenwasserstoff von Spuren unveränderten Alkohols gänzlich zu trennen, wird er längere Zeit über Natrium gekocht und nachher davon abdestilliert.

Sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt zwischen 205—208°.

Die Analysensubstanz wurde zweimal im Vakuum destilliert; sie siedet unter 10 mm Druck bei 93,5—94°. Der Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von aromatischem Geruch; er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0,1886 gr. Substanz gaben 0,6222 gr. CO_2 u. 0,1654 gr. H_2O
II. 0,1940 gr „ „ 0,6432 gr. CO_2 „ 0,1682 gr. H_2O

$C_{11}H_{14}$	Berechnet:	Gefunden:
	C = 90,41	I. C = 89,96; H = 9,80 %
	H = 9,59	II. C = 90,42; H = 9,69 %

Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol mittelst Ameisensäure.

15 gr. Alkohol wurden in einem Rundkolben mit so viel technischer Ameisensäure, ca. 85 %, versetzt, bis sich derselbe vollständig darin auflöste. Nach einigem Umschütteln trat Trübung ein und bald wurden zwei Schichten wahrgenommen. Die Wasserabspaltung ist folglich schon in der Kälte erfolgt. Zur Vervollständigung wurde noch eine Viertelstunde am Steigrohr gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Aether aufgenommen, dieser mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation des Aetherrückstandes gingen, unter 10 mm Druck zwischen 91—95°, nur 5 gr. des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs über; ein zweiter Teil, 6 gr., aber erst bei 200—202°.

Bei Anwendung von konzentrierter, reiner Ameisensäure und längerem Kochen wurde fast ausschliesslich nur das hochsiedende Produkt erhalten.

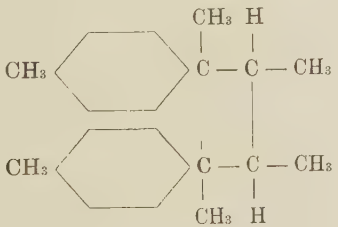
Es ist ein sehr dickflüssiger, zäher, farbloser, süsslich schmeckender Kohlenwasserstoff. Nach nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck war er analysenrein; Siedepunkt $201^1/_2{}^0$ unter 9 mm Druck. Er besitzt dieselbe empirische Formel, wie der tiefsiedende Kohlenwasserstoff.

Analyse:

0,5440 gr. Substanz gaben 0,5430 gr. CO_2 und 0,1445 gr. H_2O

$C_{11}H_{14}$	Berechnet	Gefunden
	C = 90,41 %	C = 90,20 %
	H = 9,59 %	H = 9,82 %.

Wir haben es hier also mit einem Polymerisationsprodukt des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs zu tun. Nach der Molekulargewichtsbestimmung besitzt dieser Kohlenwasserstoff die Formel $(C_{11}H_{14})_2$. Von Kaliumpermanganat wird er nicht angegriffen; er weist demnach keine doppelte Bindung auf. Diese Tatsachen dieses dimolekularen Kohlenwasserstoffs lassen auf folgende Struktur schliessen:



Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode.

Substanz = 0,2594 gr.

Gefrierpunkt von reinem Benzol; Mittel aus	3	Best.		2963
„ von Benzol mit Subst.; „ „	3	„		2599
			Δ =	364

Gefunden: Molekulargewicht = 281,35

Berechnet $C_{11}H_{14}$ „ = 146,0

$(C_{11}H_{14})_2$ „ = 292,0

2. Substanz = 3079 gr.

Gefrierpunkt von reinem Benzol; Mittel aus 3 Best.		2979
„ von Benzol + Substanz; „ „ 3 „		2530
	Δ	449

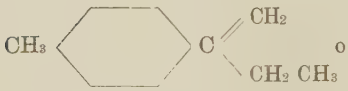
Gefunden: . . Molekulargewicht = 271,4

Berechnet $(C_{11}H_{14})_2$ „ = 292,0

Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$.

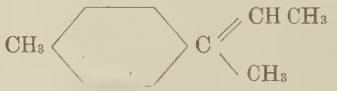
Es frägt sich, in welcher Richtung die Wasserabspaltung des Alkohols stattgefunden hat; besitzt der neue Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ Konstitution I oder II?

I.



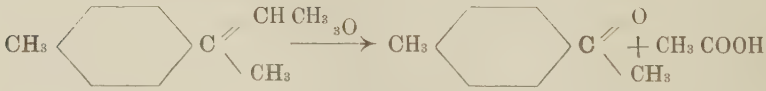
oder

II.



Die Oxydation gab darüber Aufschluss.

Bei sehr sorgfältiger Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt man als Oxydationsprodukt fast ausschliesslich und in fast quantitativer Ausbeute das Paratolylmethylketon, nebenher Essigsäure, wonach erwiesen ist, dass der Kohlenwasserstoff Strukturformel II besitzt. Die Oxydation erklärt sich nach folgender Gleichung:



Das Keton wurde durch Umwandlung in sein Semicarbazon identifiziert.

Versuchsausführung.

13 gr. Kohlenwasserstoff wurden mit verdünnter Sodalösung versetzt und in einer Glasstöpselflasche auf der Schüttelmaschine mit 4 % Kaliumpermanganatlösung oxy-

diert. Damit gar keine Ueberoxydation stattfand, wurden anfangs nur Portionen von 25 cm^3 Kaliumpermanganatlösung, die noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt waren, zugegeben; nach und nach konnten grössere Portionen angewandt werden. Nach $1^1/_2$ Tagen war die nach obiger Gleichung für 3 Mol. Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat 753 cm^3 entfärbt. Zur vollständigen Reduktion des Oxydationsmittels wurden noch ein Paar Tropfen Alkohol zugegeben. Nun wurde der ganze Flascheninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Es wurden zwei Fraktionen aufgenommen.

Die erste Fraktion, etwa $^1/_2$ Liter, enthielt fast ausschliesslich das Keton.

Die zweite Fraktion, 2 Liter, enthielt noch wenig unveränderten Kohlenwasserstoff.

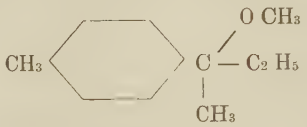
Fraktion I wurde mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde mittelst eines Hempelschen Kolonnenaufsatzes der Aether langsam abdestilliert, damit keine Ketondämpfe mitgerissen würden. Der Rückstand, ein farbloses Oel, 9,1 gr., erwies sich als fast vollkommen reines Keton. Es wurde in das Semicarbazon übergeführt.

Ein Ueberschuss von Semicarbazidchlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu eine konzentrierte alkoholische Ketonlösung gegossen. Jetzt wird noch mit Kaliumacetat versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich nach und nach eine grosse Menge Semicarbazon aus, schön körnige Kristalle. Diese werden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung werden sie so oft aus heissem Alkohol umkristallisiert, bis ihr Schmelzpunkt konstant ist. In kaltem Alkohol sind sie fast unlöslich. Das Paratolylmethylsemicarbazon schmilzt bei 205—206°; der Schmelzpunkt und ebenfalls der Mischschmelzpunkt stimmen vollkommen überein mit dem von

Steinbach synthetisch dargestellten Typus $C_9 H_{10} N_3 COH_3$.

Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene Rückstand enthielt nur noch Essigsäure. Bei einem weniger sorgfältig ausgeführten Vorversuch konnte noch Terephtalsäure nachgewiesen werden.

Methyläther des Paratolyläthylcarbinols.



Um die verunglückten Halogenisierungsoperationen des Paratolylmethyläthylcarbinols auszunutzen, leitete ich in die dabei entstandenen Produkte bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. In der Erwartung, durch Verseifung den Kohlenwasserstoff $C_{11} H_{14}$ zu erhalten, wurde 6 Stunden am Rückflusskühler mit methylalkoholischem Kali gekocht (wässerige Soda oder Kalilösung genügte nicht). Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Man erhielt fast ein halogenfreies, hellgelbes Produkt; die letzten Spuren von Halogen wurden durch Destillation über Natrium entfernt.

Die Destillation im Vacuum ergab folgendes Resultat:

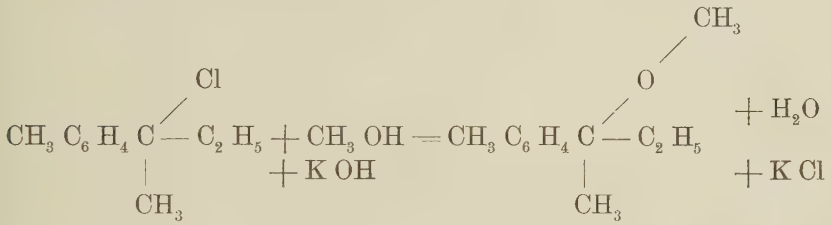
Bad	Druck	Temp.	
135°	8	93°	1. Fraktion
140°	8	98°	14 gr. farblos
145°	8	99°	
	8	101°	2. Fraktion
150°	8	103°	16 gr. farblos.

Die erste Fraktion war der oben beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{11} H_{14}$. Er konnte durch frakt. Destillation rein erhalten werden.

Die zweite Fraktion wurde noch mehrmals im Vacuum destilliert, wobei grosse Vorläufe ausgeschieden wurden. Die

Analysensubstanz siedete unter 10 mm Druck bei 102,5—103,5 °. Die Verbrennung stimmte auf den Methyläther des Paratolylmethyläthylcarbinols.

Dieser ist ganz natürlich bei der Verseifung des Halogenderivates mit methylalkoholischem Kali entstanden nach folgender Gleichung:



Dieser Aether ist eine sehr beständige, indifferente, farb- und geruchlose Flüssigkeit. Von Kaliumpermanganat wird er nicht angegriffen.

Analyse:

0,2002 gr. Substanz gaben 0,5928 gr. CO_2 u. 0,1842 gr. H_2O

$C_{12}H_{18}O$	Berechnet	Gefunden
	C = 80,89	C = 80,77
	H = 10,12	H = 10,29

2. Methode.

Ueber die Darstellung von Paratolyldimethylessigsäure nach der Friedel und Crafts'schen Methode, fand sich in einer Göttinger Abhandlung[1]) eine kurze Notiz, die mich auf den Gedanken brachte, auch die Paratolylmethylaethylessigsäure auf diesem Wege zu erhalten.

Um die Synthese auszuprobieren, versuchte ich zuerst die Paratolyldimethylessigsäure darzustellen, da das Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung, die Dimethylessigsäure,

[1]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1899, Heft 2 (13. 5). Chem. Zentralblatt 1899, II, 1048.

billiger und leichter zugänglich ist, als ihr homologes, die Methyläthylessigsäure.

Darstellung des Bromisobuttersäureäthylesters.

Der Bromdimethylessigsäureäthylester wurde durch Bromierung der Isobuttersäure und nachherige Veresterung nach der Methode von Volhardt[1]) dargestellt.

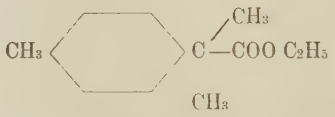
Die Reaktion erfolgte nach den Gleichungen:

I. $3\,(CH_3)_2\,CH\,COOH + P + 5\,Br = 3\,(CH_3)_2\,CH\,CO\,Br + PO_3H + 2\,HBr$

II. $3\,(CH_3)_2\,CH\,CO\,Br + 3\,Br_2 = 3\,(CH_3)_2\,C\,Br\,CO\,Br + 3\,H\,Br$

III. $(CH_3)_2\,C\,Br\,CO\,Br + C_2H_5\,OH = (CH_3)_2\,C\,Br\,COO\,C_2H_5 + H\,Br$

Darstellung der Paratolyldimethylessigsäure.



Diese Säure wurde dargestellt aus Toluol und Bromisobuttersäureäthylester nach der Synthese von Friedel und Crafts.

$(CH_3)_2\,C\,Br\,COO\,C_2H_5 + C_6H_5\,CH_3 = CH_3\,C_6H_4\,C(CH_3)_2\,COO\,C_2H_5$

$CH_3\,C_6H_4\,C(CH_3)_2\,COO\,C_2H_5 + H_2O = CH_3\,C_6H_4\,C(CH_3)_2\,COOH$

Die Darstellung bot grosse Schwierigkeiten. Mindestens zehn Versuche wurden ausgesetzt, bis endlich eine Methode gefunden wurde, nach welcher man eine reine Säure in annehmbarer Ausbeute erhielt.

Zum guten Gelingen der Reaktion verwendet man 20 gr. frisch destillierten Bromisobuttersäureäthylester, 80 gr. reines, fraktioniertes, über Natrium getrocknetes Toluol und

[1]) Lieb, Ann. 242, 144 (1387).

40 gr. frischdargestelltes Aluminiumbromid.[1]) (Die Anwendung von nur 20 gr. $AlBr_3$, was der Theorie entsprechen würde, gibt weniger gute Resultate.)

Diese drei Produkte lässt man ohne irgend welches Lösungsmittel nach folgender Weise auf einander einwirken:

In einem $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Pfropfen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter und durch dessen andere ein Rückflusskühler führt, überschichtet man grobes Bromaluminium mit der angegebenen Menge Toluol. Das Aluminiumbromid wird zum teil von dem Toluol gelöst. Nun versetzt man mit einigen Tropfen Bromisobuttersäureäthylester und erwärmt auf einem Wasserbad. Sobald das Toluol kocht, beginnt auch die Reaktion unter starker Bromwasserstoffentwicklung einzutreten. Von jetzt an reagiert jeder zufliessende Tropfen des Esters ohne weitere äussere Erwärmung. Nachdem man alles zugegeben, kocht man das Reaktionsgemisch so lange am Rückflusskühler, bis die anfangs kräftige Bromwasserstoffentwicklung nahezu nachgelassen hat. Dies dauert etwa fünf Stunden; dabei wird der Ester zum Teil verseift.

Nach völligem Erkalten wird unter guter Kühlung der Kolbeninhalt vorsichtig mit Eisstücken versetzt. Die organische Aluminiumverbindung zersetzt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung. Der dabei sich ausscheidende dicke Kristallbrei löst sich beim Zusatz von Salzsäure leicht auf. Nun wird das ganze Produkt vier Stunden lang mit roher Salzsäure am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht zur vollständigen Verseifung des p-Tolylisobuttersäureäthylesters.

Das die Säure enthaltende Toluol, noch mit etwas Aether verdünnt, wird von der übrigen Flüssigkeit abgehoben und mit wässeriger Ammoniaklösung eine Stunde lang auf der Schüttelmaschine ausgeschüttelt. Zum Ausschütteln darf Natronlauge nicht benützt werden, da von ihr, wie kon-

[1]) Ueber dessen Darstellung siehe unten (S. 64).

statiert wurde, eine in der Toluolätherlösung entstandene Aluminiumverbindung aufgenommen wird, die nachher von der isolierten Säure nicht mehr zu trennen ist.

Die Ammoniaklösung wird auf dem Wasserbad eingeengt, dann angesäuert. Es fällt ein weisses Oel aus, das in Aether aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet wird. Der Aetherrückstand ist die gewünschte Säure 11,5 gr.; das entspricht einer Ausbeute von 63 % nach der Theorie.

Sie liess sich gut im Vakuum destillieren. Die Hauptfraktion, eine farblose, stark blau fluoreszierende Flüssigkeit, ging unter 12 mm Druck zwischen 165—169° über. Die blaue Fluoreszenz, wahrscheinlich eine vom Toluol herrührende Verunreinigung, konnte weder durch die Destillation noch durch Umwandlung der Säure in das Calciumsalz entfernt werden. Es gelang aber, mittelst der Wasserdampfdestillation die Säure davon vollkommen zu befreien. Sie ist aber nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Um 12 gr. Säure überzutreiben, waren 7 Liter Wasser nötig.

Im Kolbenrückstand konnte der Körper, welcher diese Fluoreszenz verursachte, isoliert werden. Es war eine gelbliche Säure, die an der Luft allmählich schwarz wurde. Sie war in Alkalien und den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Alle Lösungen zeigten eine starke Fluoreszenz.

Die Paratolyldimethylessigsäure fest zu erhalten, schien trotz dieser Reinigung unmöglich. Das Abkühlen mit einer Kältemischung half nichts. Durch Einstellen in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton wurde sie steinhart, doch nicht kristallinisch, und schmolz wieder bei gewöhnlicher Temperatur.

Der flüssige Zustand einer Säure von solcher Konstitution ist aber nicht wahrscheinlich, umsoweniger, da doch die Benzolisobuttersäure fest ist; Sm. P. 79°. Sollte die Säure noch nicht rein genug sein?

Zur weiteren Reinigung wurde das Strontiumsalz, das sich leicht umkristallisieren liess, dargestellt. Die daraus

erhaltene Säure wurde noch dreimal unter vermindertem Druck destilliert.

Oelbad	Druck	Temp.	
196	12¼	165	
196	12¼	166	
	—	167	Analysensubstanz flüssig.

Kein Nachlauf.

Die Analysen ergaben folgendes Ergebnis:

I. 0,2379 gr. Substanz gaben 0,6460 gr. CO_2 u. 0,1741 gr. H_2O
II. 0,2237 gr. „ „ 0,6007 gr. CO_2 „ 0,1631 gr. H_2O

$C_{11}H_{14}O_2$ Berechnet:

C = 74,16 % H = 7,87 %

Gefunden:

I. C = 74,10 % H = 8,19 %
II. C = 74,09 % H = 8,15 %

Die Analysensubstanz wurde eine Woche lang in einer geeigneten Vorrichtung bei einer Temperatur von 0° belassen. Jetzt endlich fing die Säure an, zu kristallisieren. Die Kristalle bestehen aus mikroskopisch kleinen weissen Agregaten vom Schmelzpunkt 46 -48°. Sie bilden gute Impfkristalle für weniger gereinigte Säure.

Zur Identifikation dieser Säure wurde ihr Amid dargestellt.

Durch eine spätere Privatmitteilung von Herrn Prof. Wallach an Herrn Prof. Rupe wurde meine Aufmerksamkeit auf die Dissertation[1]) gelenkt, in welcher eine Darstellung der Paratolyldimethylessigsäure beschrieben wird.

Nach diesen Angaben stellte ich diese Säure durch Einwirkung von Toluol auf α-Bromisobuttersäureaethylester bei Gegenwart von Bromaluminium ohne Erwärmung dar, indem ich das Gemisch 14 Tage lang dem Sonnenlicht aus-

[1]) Ernst Krüger, Inaugural-Dissertation 1902 (Göttingen).

setzte. Das Resultat war ein unreineres Produkt in geringerer Ausbeute, als ich es erhalten hatte.

Darstellung des zur Friedel- und Crafts'schen Reaktion notwendigen Bromaluminiums.

Das Aluminiumbromid wurde durch Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoff über erhitztes Aluminium dargestellt.

Ein weites Verbrennungsrohr wird mit groben, mit Alkohol gewaschenen, Aluminiumspänen gefüllt und auf einem Verbrennungsofen stark erhitzt, ohne aber das Aluminium zu schmelzen. Das eine Ende des Rohres steht mit dem Bromwasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung, während das andere in eine geräumige Vorlage mündet, in welcher sich das Aluminiumbromid verdichtet.

Der hierzu erforderliche Bromwasserstoff wurde auf folgende Weise erhalten:

In einem Kipp'schen Apparat wird Wasserstoff entwickelt, der über Schwefelsäure getrocknet, in eine leicht erwärmte Flasche mit Brom geleitet wird. Aus dieser austretend, streicht das Gemisch von Wasserstoff und Brom über erhitzten Platinasbest. Dank der katalytischen Wirkung dieser Substanz vereinigen sich diese beiden Elemente mit einander und gelangen als Bromwasserstoff in ein mit Phosphor und Wasser gefülltes Gefäss, wo die letzten Spuren des beigemengten freien Broms sich mit Phosphor zum Bromphosphor vereinigen und durch Wasser sofort in Bromwasserstoff umgewandelt werden. Der gesamte Bromwasserstoff streicht jetzt zum Trocknen durch zwei Röhren mit Calciumbromid und gelangt aus diesen in die Röhre mit dem Aluminium.

Auf diesem Wege ist es möglich, einen kontinuierlich fliessenden Strom Bromwasserstoff zu erzeugen und binnen zehn Stunden etwa 300 gr. Aluminiumbromid zu erhalten.

Darstellung des Tolyldimethylacetamids.

In einem Kölbchen mit Steigrohr werden 2 Mol. Tolyldimethylessigsäure mit 2 Mol. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat bald Reaktion ein unter Ausscheidung von phosphoriger Säure. Das dabei entstandene Säurechlorid $CH_3\,C_6\,H_4\,(CH_3)_2$-COCl wurde nun ohne weiteres unter Kühlung in eine wässerige Ammoniaklösung gegossen. Sofort wird das Chlorid in das Amid umgewandelt, das sich als flockiger Niederschlag ausscheidet. Das Amid lässt sich sowohl aus heissem Wasser als auch aus heissem Alkohol prächtig umkristallisieren. Die Kristallisation aus Wasser ergibt feine Blättchen, die aus Alkohol dünne weisse Nadeln. Schmelzpunkt 119°.

Die Verseifung des Amids gelingt nicht mit Alkalien, wohl aber durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure.

Salze der Tolylisobuttersäure.

I. Ammoniaksalz:

In einer vollständig trockenen Lösung der Säure in Aether wird trockenes Ammoniakgas eingeleitet, wodurch das Ammoniaksalz in Form von seidenglänzenden Nadeln ausfällt; dieselben sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser und zersetzen sich an der Luft.

II. Calciumsalz:

Die Säure wird mit sehr verdünnter Natronlauge genau neutralisiert (Phenolphtalein als Indikator), wobei vollständige Lösung eintritt. Jetzt wird mittelst Chlorcalciumlösung das Calciumsalz der Tolyldimethylessigsäure ausgefüllt. Es ist ein weisses kristallinisches Pulver; es lässt sich nicht umkristallisieren.

III. Strontiumsalz:

Die neutrale Lösung der Säure wird mit Strontiumnitrat versetzt. Es entsteht ein dicker Niederschlag; dieser wird ein paar Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt. Er liess sich aus einem Gemisch von einem Teil Alkohol und einem Teil Wasser umkristallisieren. Die Kristalle bilden Büschelchen, die aus feinen, weissen, kristallwasserfreien Nadeln bestehen. Davon wurde eine Strontiumbestimmung ausgeführt:

0,8542 gr. Substanz gaben 0,2012 gr. SrO

$(C_{11}H_{13}O_2)_2Sr$.	Berechnet:	Gefunden:
	Sr = 19,84	Sr = 19,93.

Oxydation der Tolyldimethylessigsäure.

Es frägt sich nun noch, an welche Stelle im Toluol der Buttersäurerest getreten ist:

1. Ortho, 2. Metha oder 3. Parastellung zur Methylgruppe?

Aus den Oxydationsprodukten geht hervor, dass wir es hier mit der Parastellung zu tun haben. Das Hauptabbauprodukt ist nämlich Terephtalsäure.

Die Oxydation wurde wie folgt ausgeführt:

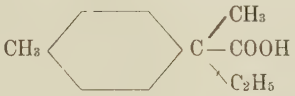
5 gr. Säure wurden in Soda gelöst und mit 4 % Kaliumpermanganatlösung auf kochendem Wasserbad oxydiert. Während der Oxydation wurde ein stark aromatischer erdbeerenähnlicher Ketongeruch wahrgenommen, wahrscheinlich herrührend von dem intermediär gebildeten p-Tolylmethylketon $CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$.

Es wurden 300 cm³ Kaliumpermanganatlösung entfärbt. Das Filtrat des gut ausgewaschenen Braunsteins wurde eingeengt, mit Phosphorsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging nur sehr wenig Säure (½ gr.) über, welche sich als die ursprüngliche, unoxydierte erwies.

Der Rückstand enthielt grösstenteils Terephtalsäure; aus ihrem typischen Verhalten und durch Ueberführung in den Methylester vom Schmelzpunkte 140° wurde sie als solche erkannt.

Alle diese Versuche zeigen, dass die Synthese auf dem zweiten Wege tatsächlich durchführbar ist, und, nachdem am billigeren Ausgangsmaterial die näheren Bedingungen derselben studiert worden waren, konnte ich mit dem teuren Ausgangsmaterial diese Synthese in Angriff nehmen.

Darstellung der Paratolylmethyläthylessigsäure.



Zur Darstellung dieser Säure ging ich aus von der käuflichen Aethylmethylmalonsäure. Diese wurde in einem Kölbchen mit Rückflusskühler langsam geschmolzen, daraufhin eine halbe Stunde gekocht, wodurch Kohlensäure abgespalten wurde, und die zweibasische Säure in die flüssige Aethylmethylessigsäure überging. Nach der Destillation unter gewöhnlichem Druck (Uebergang zwischen 169—172°) wurde diese Säure nach der Volhardt'schen Methode[1]) in den α-Bromäthylmethylessigsäureester übergeführt.

Dieser wurde mit Toluol und Aluminiumbromid der Friedel und Crafts'schen Reaktion unterworfen, auf ganz analoge Weise wie der oben beschriebene Bromisobuttersäureester. Aus 20 gr. Bromisovaleriansäureester wurden 12 gr. p-Tolylisovaleriansäure erhalten.

Die vollkommen gereinigte Säure war eine farblose, sehr zähe Flüssigkeit. Sie liess sich sehr gut im Vakuum destillieren.

Die Analysensubstanz siedete unter 13 mm Druck bei 171° sehr konstant.

[1]) Volhardt, Lieb. Ann. 242, 147 (1887).

Analysen:

I. 0,2502 gr. Substanz gaben 0,6846 gr. CO_2 u. 0,1921 gr. H_2O
II. 0,2432 gr. „ „ 0,6689 gr. CO_2 u. 0,1854 gr. H_2O

$C_{12}H_{16}O_2$ Berechnet:

C = 75,00 % H = 8,34 %

Gefunden:

I. C = 74,63 % H = 8,58 %
II. C = 75,02 % H = 8,42 %

Dass diese Säure auch die Paraverbindung ist, bewies wiederum die Oxydation. Bei kräftiger Oxydation mit vierprozentiger Lösung von Kaliumpermanganat in der Wärme wurde hauptsächlich Terephtalsäure erhalten.

Die gewünschte Säure von der Konstitution

war nun synthetisch dargestellt; der Siedepunkt 171° unter 13 mm Druck stimmt vollkommen mit der Curcuma-Säure überein. Doch ist es nicht möglich, diese Säure fest zu erhalten, während jene den Schmelzpunkt 33—34° besitzt.

Abkühlung mit einer Kältemischung, langes Stehenlassen bei niederer Temperatur, Animpfen mit der natürlichen Säure blieb erfolglos.

Der Schmelzpunkt der Paratolylisobuttersäure liegt bei 46—48°. Es ist vielleicht möglich, dass eine CH_2 Gruppe mehr im Molekül den Schmelzpunkt so hinunterdrückt und die Paratolylisovaleriansäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

Das Calciumsalz dieser Säure kann zum Unterschied desjenigen der p-Tolyldimethylessigsäure aus einem Gemisch von drei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser umkristallisiert werden. Es ergeben sich feine, weisse, warzenähnliche Kriställchen, unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehend. Die Säure aus dem Calciumsalz besass dieselben Eigenschaften; sie wurde ebenfalls nicht fest.

Das Strontiumsalz der p-Tolylisovaleriansäure ist in Wasser viel zu leicht löslich; es ist darum nicht möglich, dasselbe kristallisiert zu erhalten.

Der Unterschied in den Eigenschaften der Tolylisovaleriansäure und der Curcumasäure kann auch darauf beruhen, dass die letztere eine optisch aktive Substanz, die erstere aber eine Racemverbindung vorstellt.

Für die Curcumasäure ist charakteristisch, dass sie bei der Oxydation Paratolylmethylketon und eine Dicarbonsäure von Sm. P. 227° liefert. Darum wurde die Paratolylisovaleriansäure mit Kaliumpermanganat oxydiert. Sie wurde unter Eiskühlung portionenweise mit 4% Kaliumpermanganatlösung versetzt, davon waren 510 cm^2 notwendig. Es wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein angenehm riechendes Keton überging, das offenbar nicht identisch war mit Paratolylmethylketon, denn sein Semicarbazon schmolz bei 199—200° und bildete glänzende Blättchen, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht veränderten, während das Semicarbazon des Paratolylmethylketons bei 205° schmilzt und Nadeln oder Prismen bildet, welche beim Trocknen auf dem Wasserbad kreidig weiss und undurchsichtig werden.

Was nun das Gemisch der Säuren betrifft, das bei der Oxydation als Hauptprodukt entstand, so wurde es in das Calciumsalz verwandelt. Die oben erwähnte Dicarbonsäure (aus der Curcumasäure) gibt nämlich ein charakteristisches schwer lösliches Calciumsalz, hier konnte nur eine winzige Menge eines schwer löslichen Calciumsalzes erhalten werden, die daraus gewonnene Säure, die zuerst sehr schmierig war, schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren z. T. bei 195 bis 200°, z. T. oberhalb 230°.

Die Hauptmenge der Säure, die also ein leichtlösliches Calciumsalz gab, zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (Drusen, in welche glänzende scharfkantige Blättchen eingelagert waren) einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Er beginnt bei 140—150°, ein Teil schmilzt

bei ca. 225°, die Hauptmenge schmilzt sehr hoch und dürfte wahrscheinlich aus Terephtalsäure bestehen.

Da offenbar keines dieser Oxydationsprodukte denen aus der Curcumasäure entstehenden entspricht, wurde die Untersuchung hier abgebrochen.

Zusammenstellung der Resultate.

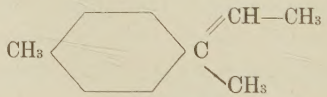
1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, nach welcher grosse Mengen von Parabromtoluol in einer Ausbeute von 70% der Theorie erhalten wurden.

2. Durch Einwirkung von Methylaethylketon auf das Grignard'sche Salz des Parabromtoluols entstand das Paratolylmethylaethylcarbinol, nebenher konnte p. Ditotyl isoliert werden.

3. Durch Einleiten von Salzsäuregas in Paratolylmethyl-aethylcarbinol wurde ein verhältnismässig reiner HCl-Ester erhalten. Er liess sich nicht im Vakuum destillieren, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur fand langsame Zersetzung statt.

4. Aus dem Paratolylbutylchlorid ist es nicht möglich, eine Grignard'sche Magnesiumhalogenverbindung herzustellen. Daran scheiterte die I. Synthese zur Darstellung der p-Tolylisovaleriansäure.

5. Durch Abspaltung von Wasser aus dem Paratolylmethylaethylcarbinol mittelst Essigsäureanhydrid wurde der Kohlenwasserstoff von folgender Konstitution



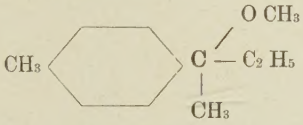
erhalten.

Ueber die Lage der Doppelbindung gab die Oxydation mit Kaliumpermanganat Aufschluss.

Das Aufspaltungsprodukt war fast ausschliesslich Paratolylmethylketon, das durch Ueberführung in sein Semicarbazon identifiziert wurde.

6. Durch die Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol mittelst Ameisensäure erhielt man ein hochsiedendes Polymerisationsprodukt $(C_{11}\ H_{14})_2$.

7. Bei der Verseifung der Halogenderivate des p-Tolylaethylmethylcarbinols mit methylalkoholischer Kalilauge entstand zur Hälfte der Methyläther dieses tertiären Alkohols.



8. Durch Einwirkung von α-Bromisobuttersäureaethylester auf Toluol bei Gegenwart von Bromaluminium ohne jegliches Lösungsmittel und längerem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die p-Tolyldimethylessigsäure erhalten.

9. Auf analoge Weise wurde aus α-Brommethylaethylessigsäureester die p-Tolylmethylaethylessigsäure dargestellt.

10. Das Oxydationsprodukt beider Säuren war Terephtalsäure, wodurch die Para-Stellung der Tolylisobuttersäure und der Tolylisovaleriansäure bewiesen war.

11. Es wurden das Amid, das Calcium-, Strontium- und Ammoniumsalz der p-Tolyldimethylessigsäure dargestellt.

12. Das Calciumsalz der Paratolylisovaleriansäure lässt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkristallisieren. Das Strontiumsalz konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

13. Nach angegebener Methode können bequem reichliche Mengen Aluminiumbromid dargestellt werden.

Curriculum vitae.

Ich, James Henry Bürgin, wurde am 3. Januar 1886 in Basel geboren, als Sohn des Ingenieurs Emil Bürgin aus Basel und seiner Ehefrau Ella geb. Turner aus New-York. Nach dem Besuch der hiesigen Primarschule und einiger Klassen des unteren Gymnasiums verbrachte ich zwei Jahre in der Knabenanstalt Königsfeld (Schwarzwald), trat hierauf in die obere Realschule über und erwarb mir daselbst im Herbst 1904 das Maturitätszeugnis. Alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Das Sommersemester 1908 war ich in München immatrikuliert.

Seit Anfang Wintersemester 1909 arbeitete ich als Privatassistent von Professor Dr. H. Rupe.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten:

In Basel: Hagenbach-Bischoff, R. Nietzki, C. Schmidt, Aug. Hagenbach, H. Rupe, Fr. Fichter, H. Kreis, Alb. Burckhardt, C. Cornelius, H. Preiswerk und W. J. Müller.

In München: v. Baeyer, Dimroth, Dieckmann und Wieland.

Allen diesen Herren danke ich bestens für die empfangene Anregung und Förderung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium Abt. II der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Rupe, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behülflich war, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.